

Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. А. Я. Г о х ш т е й н. М., «Наука», 1976, стр. 400.

В книге рассмотрены проблемы поверхностного натяжения твердых тел и влияния на него различных факторов — локализованной адсорбции атомов и молекул, поверхностных превращений, скачка потенциала на границе фаз, внутренних напряжений, геометрии поверхности. Анализируется различие между поверхностным натяжением твердых тел и работой образования их поверхности. Описаны взаимно обратные эффекты — изменение поверхностного натяжения твердого тела при изменении поверхностной плотности заряда и изменение потенциала твердого тела при упругой деформации. Изложение построено на большом экспериментальном материале, который получен с помощью нового эффективного метода исследования поверхностных явлений, основанного на измерении эстанса — производной поверхностного натяжения проводящего твердого тела по электрической переменной. В доступной форме изложены теория метода эстанса и техника эксперимента. Рассмотрены также закономерности смачивания твердых тел жидкостью, выделение тепла на поверхности, ряд смежных вопросов.

Книга рассчитана на широкий круг научных и инженерно-технических работников, аспирантов, студентов вузов, интересующихся физикой и химией поверхностных явлений, электрическими свойствами твердых тел, методами контроля состояния поверхностей.

Таблиц 3. Иллюстраций 148. Библ. 259 назв.

Ответственный редактор

академик

А. Н. ФРУМКИН

ПРЕДИСЛОВИЕ

Поверхностное натяжение твердых тел и его зависимость от внешних факторов издавна привлекали внимание физиков и физико-химиков. А. Я. Гохштейн внес большой вклад в эту область, создав новый, элегантный и совершенно оригинальный метод количественного определения зависимости поверхностного натяжения на границе между проводящим твердым телом и раствором электролита от разности потенциалов и явлений адсорбции на этой границе. Ранее эта зависимость не была доступна измерению. Новый метод назван автором методом эстанса. В процессе его развития был поставлен и решен ряд проблем, в частности, отделение поверхностного натяжения твердого тела от внутренних напряжений, регистрация его малых изменений, моделирование поверхностного натяжения, измерение сдвига потенциала поляризуемого электрода при упругой деформации. В последнее время А. Я. Гохштейн показал также возможность применения метода эстанса к границе твердое тело—газ. Следует подчеркнуть высокий уровень технического воплощения метода, обилие приемов, расширяющих возможности эксперимента. В методе эстанса изменение поверхностного натяжения, вызывающее деформацию твердого тела в доли ангстрема, преобразуется без искажений в воспроизводимые осциллограммы. Необходимо отметить, что экспериментальная часть работы была целиком выполнена руками автора.

Метод эстанса далеко опережает и превосходит по масштабам и достоверности полученной информации попытки измерить зависимость поверхностного натяжения от потенциала твердого электрода, предпринятые позже за рубежом.

Примерно сто лет назад Дж. В. Гиббс указал на различие между поверхностным натяжением твердого тела и обратимой работой образования единицы поверхности, которые тождественны в случае жидкости. Хотя это различие было вновь подчеркнуто Р. Шаттльвортом в 1950 г., связь между этим различием и явлениями электрокапиллярности оставалась неустановленной. До работ А. Я. Гохштейна это различие никогда даже не упоминалось при рассмотрении электрокапиллярного поведения твердых тел. Наоборот, зависимость поверхностного натяжения твердого электрода от потенциала считалось естественным описывать уравнением Липпмана, как и в случае жидкого электрода. Из-за отсутствия достоверных экспериментальных данных о поверхностном натяжении твердых электродов ничто не указывало на неправомерность такого подхода.

Честь открытия различия в электрокапиллярном поведении жидких и твердых тел принадлежит А. Я. Гохштейну, который показал его фундаментальное значение. Автором книги выведено уравнение для зависимости поверхностного натяжения твердых электродов от потенциала, которое в общем случае существенно отличается от уравнения Липпмана. Верность этого уравнения доказывается обнаруженным автором соотношением между изменением поверхностного натяжения твердого электрода при изменении потенциала и изменением упругой деформации этого электрода в жидком элек

Из полученных автором книги данных следует, что в некоторых простейших случаях, как, например, на свинце в растворе фтористого натрия вблизи точки нулевого заряда, указанное различие между твердым и жидким электродами мало. Применение метода эстанса к таким системам приводит к результатам, сопоставимым с результатами метода измерения дифференциальной емкости. У многих других систем указанное различие велико, особенно в случаях локализованной адсорбции типа адсорбции водорода на металлах группы платины. В этих случаях метод эстанса дает новую информацию, позволяющую обнаружить новые явления и глубже проникнуть в механизм протекающих на границе раздела процессов.

Ряд явлений, обнаруженных методом эстанса, в частности новые явления, связанные с адсорбцией водорода на платине, до сих пор не были зафиксированы другими методами. В этих условиях естественно, что некоторые выводы А. Я. Гохштейна, относящиеся, например, к росту заполнения платины водородом при переходе к отрицательным потенциалам и к влиянию водорода на адсорбцию воды, воспринимаются как дискуссионные. Возможно, в дальнейшем они изменятся. Я, однако, не считаю это обстоятельство недостатком книги. Оно будет стимулировать новые исследования, в которых результаты, полученные методом эстанса, должны быть учтены.

Благодаря подробному описанию конструкции аппаратуры и техники эксперимента книга А. Я. Гохштейна является не только монографией, содержащей изложение полученных методом эстанса результатов, но и руководством к его широкому внедрению.

А. Н. Фрумкин

ВВЕДЕНИЕ

На принципиальную разницу между поверхностным натяжением твердых тел — как упруго деформирующей силой — и работой образования их поверхности впервые указал Гиббс. Рассматривая поверхность раздела между твердым телом и жидкостью, он пишет [1, стр. 402]:

«Так же, как и в случае двух жидких масс, мы можем рассматривать σ как величину, выражающую работу, затраченную на образование единицы поверхности разрыва..., но она не может, собственно говоря, рассматриваться как выражающая натяжение поверхности. Эта последняя величина зависит от работы, затраченной на растяжение поверхности, тогда как величина σ зависит от работы, затраченной на образование поверхности. В случае идеально жидких масс эти оба процесса неразличимы... Если же одна из масс является твердым телом..., то растяжение поверхности уже не эквивалентно образованию новой поверхности.

Это станет яснее, если рассмотреть частный случай. Рассмотрим тонкую гладкую пластинку кристалла в вакууме (который можно считать предельным случаем очень разбавленной текучей среды) и предположим, что обе поверхности пластинки одинаковы. Прикладывая соответствующие силы к ребрам пластинки, можно довести до нуля все ее внутренние напряжения. Эти силы уравнивают натяжение обеих поверхностей и позволяют его измерить. Однако натяжение поверхности, определенное таким образом, может, конечно, иметь различное значение в разных направлениях и полностью отличается от величины, обозначаемой через σ , которая представляет собой работу, необходимую для образования единицы поверхности с помощью некоторого обратимого процесса и не связанную ни с какими представлениями о направлении.

В некоторых случаях, однако, по-видимому, возможно, чтобы величина σ и поверхностное натяжение мало отличались одна от другого».

У жидкостей обе величины совпадают и легко измеримы. Зависимость поверхностного натяжения на границе двух жидкостей от скачка потенциала на этой границе известна как явление электрокапиллярности [2]. Она служит одним из основных источников сведений о состоянии поверхности жидких электродов [3, 4].

Что же касается поверхностного натяжения твердых тел, то достоверных экспериментальных данных о нем до последнего времени не было из-за исчезающей малости вызванных им деформаций и преобладания побочных эффектов. На протяжении более ста лет проблема непосредственного измерения поверхностного натяжения твердых тел и его зависимости от потенциала твердого тела относительно среды привлекала внимание исследователей. Опубликовано много работ. В большинстве из них, однако, не уточнено, о какой из величин идет речь — о поверхностном натяжении или о работе образования единицы поверхности, что приводило к смешению понятий.

К настоящему времени получен ряд экспериментальных результатов о работе образования поверхности твердых тел, о влиянии на нее среды и электрических параметров [4—31]. Один из эффективных методов — измерение

энергии медленного раскалывания твердых тел [17, 19]. Он получил распространение после опытов Обреимова по обратимому расслаиванию кристалла слюды [5, 6]. Исключение составляют металлы, у которых велики затраты энергии на пластическую деформацию, предшествующую разрушению.

Ребиндер и его сотрудники [7—12] впервые обнаружили зависимость твердости и других механических свойств металлов от их потенциала относительно среды и от состава среды, что включает в себе сведения о влиянии потенциала и адсорбции поверхностно-активных веществ на работу образования поверхности раздела. По положению максимума кривых твердость — потенциал были определены потенциалы нулевого заряда различных твердых электродов, например $-0,7$ в (отн. н.в.э.) для таллия в $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ [8]. Относительное удлинение металла при пластической деформации постоянной силой также зависит от потенциала [11, 12], причем минимум удлинения соответствует потенциалу нулевого заряда [11—13]. Трение между образцами из исследуемого металла, погруженными в электролит, также зависит от потенциала образцов и обнаруживает максимум вблизи потенциала нулевого заряда [14—16].

С работой образования поверхности раздела непосредственно связаны электрические измерения при образовании новой поверхности металла путем его пластической деформации [27—31]. Измерения потенциала электрода при его погружении в электролит и при его пластической деформации были проведены Биллитером [27, 28] и Бенневитцем [29, 30]. Жуховицкий и Андреев [31] исследовали влияние пластической деформации металлов в высоком вакууме на работу выхода электрона. Теория поверхности металлов располагает рядом существенных результатов, касающихся дипольного скачка потенциала в металле, работы выхода и поверхностной энергии [32—42]. Из-за сложности проблемы связи в металлах [43—49] эта теория находится в стадии развития. Энергия связи обусловлена взаимодействиями электронов с решеткой и между собой. В простейшем случае (щелочные металлы) вклад второго взаимодействия мал, однако его оценка сопряжена с вычислением больших, компенсирующих друг друга слагаемых, что снижает точность расчета этого вклада (и его производных по расстоянию между атомами).

Одним из первых количественных результатов, описывающих свойства поверхности твердых тел, является уравнение, выведенное в 1805 г. Юнгом для угла смачивания твердого тела жидкостью [50]:

$$\sigma_0 \cos \theta = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (\text{В.1})$$

где θ — заполненный жидкостью угол между поверхностями раздела твердое тело—жидкость и жидкость—газ; σ_0 — поверхностное натяжение на границе жидкость—газ; σ_1 и σ_2 — величины, относящиеся к границам твердое тело—жидкость и твердое тело—газ. Юнг считал σ_1 и σ_2 поверхностными натяжениями твердого тела на границах с газом и с жидкостью. Это позволило представить σ_1 и σ_2 в виде сил, направленных вдоль поверхности твердого тела. Проектируя все силы на эту поверхность и приравнявая сумму проекций нулю, приходим к уравнению (В.1). Такой вывод используется и до наших дней. Соблазнительная простота обеспечила ему место на страницах учебников и монографий.

Однако он не строг, и это делало его предметом дискуссий. Бикерман [51—53] справедливо указал на неубедительность модели трех сил, поскольку две силы, направленные по одной прямой, не могут уравновешиваться третьей силой, направленной под углом к этой прямой. Возражая Бикерману, Джонсон [54] вывел уравнение Юнга из уравнения Гиббса для поверхностных натяжений и пришел на этом основании к выводу, что в уравнение Юнга входят не поверхностные энергии, а поверхностные натяжения, т. е.

силы. Вместе с тем сам Гиббс заранее исключил эту возможность, указав, что в случае твердых тел в его уравнение входит не поверхностное натяжение, а работа образования единицы поверхности (см. приведенную цитату).

Заметим, что вопрос о смысле величин в уравнении Юнга касается не только способа, которым оно выведено, но и тех практических следствий, которые из него вытекают. Рассмотрим каплю жидкости на гладкой анизотропной поверхности твердого тела, например монокристалла. Поверхностное натяжение на такой поверхности зависит от направления. Если в уравнение Юнга входят поверхностные натяжения твердого тела, то угол смачивания должен меняться вдоль периметра капли, и капля должна получиться вытянутой в том направлении, в котором угол смачивания минимален. Если же в уравнение Юнга входят работы образования границ раздела (величины, не зависящие от направления), то капля должна получиться круглой.

Можно было бы возразить, что даже в случае натяжений капля получится круглой, если σ_1 и σ_2 имеют одинаковую анизотропную составляющую, которая сокращается при вычитании. Этот аргумент отпадает, потому что величины σ_1 и σ_2 в общем случае независимы друг от друга. Действительно, добавляя в жидкость различные поверхностно-активные вещества, мы можем сильно менять строение и, следовательно, степень анизотропии границы твердое тело—жидкость (σ_2), практически не затрагивая границы твердое тело—газ (σ_1). Одновременно меняется также граница жидкость—газ (σ_0), однако она изотропна, и поэтому ее изменение не может компенсировать переменную анизотропию разности $\sigma_1 - \sigma_2$.

По счастливой случайности при правильной трактовке величин, входящих в уравнение Юнга (работы образования границ раздела, отнесенные к единице площади), оно подтверждается термодинамическими расчетами. К нему, в частности, приводит минимизация суммы работ образования трех поверхностей раздела.

Угол смачивания зависит как от состава соприкасающихся фаз, так и от скачка потенциала между ними. Первые опыты по изучению влияния потенциала на угол смачивания металлов электролитами были поставлены в 1908 г. Мёллером [55]. В них исследовалась форма пузырьков газа на электроде.

Систематическое исследование влияния потенциала на смачивание жидких электродов проведено в работах Фрумкина и его сотрудников [56—62]. Выбор жидких электродов был обусловлен необходимостью исключить осложнения, связанные с шероховатостью и невоспроизводимостью поверхности твердых электродов. Было, в частности, обнаружено, что при определенных условиях на границе электрод—пузырек газа образуется проводящая пленка электролита [61], устойчивость которой следует из теории [59]. Этот результат показал, что явления смачивания более сложны, чем предполагалось ранее. В растворе $0,3 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$, содержащем различные пропорции воды и этилового спирта, толщина пленки возрастает с увеличением концентрации спирта. Наличие пленки в подобных системах приводит к влиянию потенциала на состояние поверхности электрода не только на границе электрод—электролит, но также и на кажущейся границе электрод—газ [61].

В последнее время стали появляться работы, специально посвященные смачиванию твердых электродов. Зависимость угла смачивания от потенциала определялась по форме капли электролита на поверхности германиевого электрода [63] и по высоте подъема электролита в тонком капилляре, на внутреннюю поверхность которого предварительно была напылена медь [64].

Значительное развитие метод угла смачивания получил в работах Моркоса [65—70]. В них измеряется высота подъема мениска в центральной части плоской пластины электрода, частично погруженной в электролит. Ширина пластины выбирается равной 1 см. Этой ширины, как показал Моркос, достаточно, чтобы исключить влияние краев пластины на высоту мениска

в ее центральной части. Моркос исследовал гистерезис смачивания и нашел, что процесс натекания мениска на электрод соответствует условиям равновесия в большей степени, чем процесс стекания мениска [67]. Этот вывод подтверждается исследованиями Неймана и Гуда [71].

Для проверки метода Моркос использовал амальгамированный золотой электрод и показал, что потенциал минимума подъема мениска соответствует в этом случае потенциалу максимума электрокапиллярной кривой ртути. Моркос применил разработанный им метод к исследованию электродов из серебра, пирографита, кремния, свинца, золота, платины. На монокристалле кремния, покрытом окисной пленкой, было обнаружено сильное влияние освещения на зависимость угла смачивания от потенциала. Потенциал минимума высоты мениска на пирографите согласуется с потенциалом нулевого заряда этого электрода, найденным путем измерения емкости.

В 1910 г. и позднее рядом исследователей были поставлены опыты по стягиванию металлической фольги при нагреве [72—77]. К фольге подвешивается груз. Его вес выбирается таким, чтобы остановить пластическую деформацию фольги (точка нулевой ползучести). Поскольку такие измерения сопряжены с пластической деформацией, вес груза характеризует работу образования поверхности твердого тела.

Отделение объемных эффектов от поверхностных при таких измерениях связано с определенными трудностями [53, 78]. Значительно влияние границ между зернами внутри образца. Аналогичные опыты были поставлены со стеклом, размягченным в результате нагрева и медленно меняющим при этом свою форму [79]. Стекло в этих условиях ведет себя как вязкая жидкость.

Изменение площади поверхности при пластической деформации кристаллических тел не является в общем случае обратимым процессом из-за образования новых дефектов и не может рассматриваться как создание поверхности с исходными свойствами. На это указывает, например, изменение работы выхода чистых металлов в вакууме при пластической деформации [31].

В другой группе исследований предприняты попытки измерения поверхностного натяжения твердых тел. Определение поверхностного натяжения как тангенциальной силы, приложенной к единице длины контура, ограничивающего некоторую область поверхности раздела [80], в случае твердых тел дополняется соотношением между поверхностным натяжением твердого тела γ и работой образования единицы его поверхности σ . Различие между этими величинами, описанное Гиббсом [1], было впоследствии сформулировано Шаттльвортом [81] и Херрингом [82] в виде уравнения:

$$\gamma = \sigma + \Omega (\partial \sigma / \partial \Omega)_T, \quad (B.2)$$

где Ω — площадь поверхности твердого тела; T — температура. Уравнение Шаттльворта рассматривается в ряде последующих работ [83, 84]. Оно выведено для твердого тела в вакууме. Эрикссон обобщил его для системы газ — твердое тело [85]. Трудность экспериментальной проверки уравнения Шаттльворта связана с тем, что в него входят сразу три неизвестных величины: γ , σ и $\partial \sigma / \partial \Omega$.

Стержни из высокопористых стекол обратимо меняют свои размеры при адсорбции газов в их объеме [86]. Сила, деформирующая стержни — результат взаимодействия между стеклом и адсорбированными частицами. Отождествить эту силу с поверхностным натяжением мешают малый радиус пор (порядка 10 \AA) и малая толщина стенок между ними. Эти условия необходимы для наблюдения эффекта, так как в тонких стенках даже при малых силах взаимодействия развиваются большие внутренние напряжения, приводящие к заметным деформациям. Но именно эти же условия препятствуют расчету поверхностного натяжения из данных опыта. По определению поверхностного натяжения твердого тела его измерение должно производиться при

внутренних напряжениях, равных нулю (на практике — сколь угодно близких к нулю).

Как показано в главах 4 и 9, внутренние напряжения вносят в постоянную составляющую поверхностного натяжения неопределенность, равную их произведению на эффективную толщину межфазного слоя. Что касается переменной составляющей поверхностного натяжения, то она сохраняет смысл и при отличных от нуля внутренних напряжениях, но при условии, что они постоянны. В данном случае возникают переменные внутренние напряжения, близкие к пределу прочности. Они вызваны силами в поверхностном слое стекла и изменением этих сил при адсорбции.

Относительное изменение параметра решетки малых кристаллов под действием поверхностного натяжения незначительно и должно составить тысячные доли для шарообразных объектов с диаметром в несколько сот ангстрем [87]. Однако отсутствие контроля за формой малых кристаллов, дефекты в них и неприменимость теории дифракции к таким малым объектам [88] вносят погрешность, конкурирующую с влиянием поверхностного натяжения на дифракционную картину. Измерения, проведенные таким путем на галогенидах щелочных металлов, дали противоречивые результаты [89—91].

Ряд работ был поставлен в связи с самопроизвольным изгибом тонких (5—25 $\mu\text{м}$) монокристаллических пластин полупроводников (InSb , GaSb), подвергнутых травлению и механической полировке на воздухе [92, 93]. Измеренная под микроскопом величина изгиба — если приписать это явление различию поверхностного натяжения на противоположных гранях пластины — соответствовала бы разнице поверхностных натяжений от 10^3 до 10^5 дин/см . Несколько позже эти опыты были повторены другими исследователями [94], но уже в высоком вакууме, с очисткой поверхности ионной бомбардировкой и использованием лазерного интерферометра для регистрации прогиба. Измерения проводились на образцах из тех же материалов. Порог чувствительности был снижен до 800 дин/см разности натяжений на обеих гранях. Оказалось, что наблюдаемый изгиб пластины — результат действия внутренних напряжений, возникающих при механической полировке образца. Снятие поверхностного слоя ионной бомбардировкой восстанавливало плоскую форму пластины — поверхностное натяжение ничем не проявляло себя.

Наблюдаемая в ряде случаев визуально деформация гладкого твердого электрода в жидком электролите при изменении потенциала электрода относительно электролита связана с возникновением внутренних напряжений в электроде подобно тому, как это было в описанных опытах с пластинами полупроводника. Известно, что в объем электрода способны проникать путем диффузии различные компоненты электролита — атомы водорода, атомы щелочных металлов [62] и другие. Например, одностороннее электролитическое насыщение стальных пластин ($1,5 \times 15 \times 150$ мм) водородом приводило к их изгибу за счет внутренних напряжений, достигающих 700 кг/см^2 в слое 40 мм [95]. Эти эффекты дают сведения о процессах перехода продуктов электрохимической реакции в объем электрода. Однако по величине они на несколько порядков превосходят деформацию, которая могла бы быть вызвана изменением поверхностного натяжения. В данном примере внутренние напряжения эквивалентны поверхностному натяжению $2,8 \cdot 10^6$ дин/см . Поэтому визуально наблюдаемая деформация твердого электрода с гладкой поверхностью не может быть использована для исследования поверхностного натяжения твердых тел.

Граница твердого электрода с жидким электролитом представляет собой наиболее общий случай границы твердое тело—жидкость, поскольку в число независимых переменных наряду с химическими потенциалами компонентов системы здесь входит скачок электрического потенциала на границе

фаз. Этот скачок всегда существует на границе твердого тела с жидкостью, если эти фазы обладают хотя бы небольшой электропроводностью. Электродом является то же самое твердое тело в жидкости, но подключенное к электрической цепи, с помощью которой скачок потенциала можно задавать по произволу. Поэтому понятие «твердый электрод» является по существу расширением понятия «проводящее твердое тело». Изменение электрического потенциала вносит большое разнообразие в поверхностные явления на электроде. Оно сопровождается заменой одних процессов адсорбции другими в одном и том же электролите. В частности, десорбция загрязнений при изменении потенциала является эффективным способом очистки поверхности электрода. Работы [96—134] были поставлены в связи с отсутствием сведений о поверхностном натяжении на границе твердого тела с жидкостью и в связи с исследованием процессов на твердых электродах. Для измерения поверхностного натяжения твердых электродов от потенциала необходим порог чувствительности не выше 10 дин/см . Метод, описываемый в настоящей работе, обеспечивает чувствительность $0,01 \text{ дин/см}$. С его помощью измеряется эстанс — производная поверхностного натяжения проводящего твердого тела по электрической переменной. Он является прямым методом измерения силы и не связан с каким-либо конкретным видом деформации электрода. Поэтому метод эстанса инвариантен по отношению к форме электрода и к частоте, на которой производятся измерения.

Спустя несколько лет были предприняты также другие попытки измерить зависимость поверхностного натяжения твердого электрода от потенциала [135—137]. Бек [135] измерял удлинение золотого электрода в водных растворах при изменении потенциала электрода. С помощью емкостного датчика регистрировалось малое (10^3 \AA) статическое смещение конца предварительно натянутой длинной (50 см) ленты золотой фольги, погруженной в раствор. Фредлайн, Дамьянович и Бокрис [136] измеряли статический изгиб электрода при изменении его потенциала. Использовался лазерный катетометр. Электрод приготавливался путем напыления золота либо платины на тонкую (85 мкм) стеклянную пластинку длиной 13 см. Одна из ее сторон была свободна от металла, и это создавало условия для изгиба всей конструкции, когда на границе металла с раствором изменялось поверхностное натяжение. Стеклянная пластинка была опущена в раствор вертикально. Ее верхний конец был закреплен, регистрировалось смещение нижнего конца. В работе [137] измерялась деформация высокопористого угольного электрода при изменении его потенциала.

Работы Бека и Фредлайна с сотр. основаны на тонких экспериментах с привлечением современных методов измерений и, по-видимому, будут развиваться.

Необходимо, однако, сделать несколько замечаний. Стекло, каким бы высоким сопротивлением оно ни обладало, проводит ток. Поэтому в статических условиях, сопряженных с длительной выдержкой при каждом значении потенциала, определенный скачок потенциала устанавливается не только на границе металла с раствором, но и на границе металла со стеклом и на границе стекла с раствором. Все эти скачки меняются вместе с потенциалом электрода. В результате поверхностное натяжение меняется одновременно на трех межфазных границах.

Аппаратура, использованная в работах [135—137], ограничивает измерения статическим режимом, что затрудняет отделение побочных эффектов и исследование кинетики. В них пока еще не удалось достичь достаточной воспроизводимости результатов, которые поэтому не были использованы для каких-либо новых выводов об исследуемой системе. Например, у кривой натяжение—потенциал, полученной для платины в серной кислоте [136], прямой ход сильно отличается от обратного в водородной области потенциа-

лов — там, где данная система является классическим образцом полностью обратимой системы (в методе эстанса прямой и обратный ход кривой в данных условиях точно совпадают). Интерпретация данных опытов в работах [135—137] строится на уравнении Липпмана, т. е. максимум поверхностного натяжения отождествляется с точкой нулевого заряда. Таким образом, не учитывается изменение плотности заряда при упругой деформации — основной член в уравнении для поверхностного натяжения твердых электродов (см. главы 2, 4). Ничего не сказано в статьях [135—137] и об обратном эффекте¹.

Рассмотрим кратко содержание настоящей книги. Наряду с изменением поверхностного натяжения твердого электрода при изменении его потенциала в электролите здесь описан обратный эффект — упругое заряджение межфазного слоя. Изложена теория эстанса — производной поверхностного натяжения твердого тела по электрической переменной. Описаны конструкции приборов, обеспечивающих быстрое измерение этой величины путем снятия осциллограмм эстанс—потенциал. Значительное внимание уделено приложениям метода эстанса к изучению конкретных систем.

По характеру получаемых сведений метод эстанса не перекрывается с другими методами. Им обнаружен ряд не известных ранее эффектов. Так как метод эстанса опирается на два взаимно обратных эффекта, то он одинаково чувствителен к тому, что происходит на поверхности и при изменении потенциала и при упругой деформации электрода.

Возможность варьировать в широких пределах частоту, на которой регистрируются колебания поверхностного натяжения твердого электрода позволяет применить метод эстанса также для исследования кинетики поверхностных процессов. В связи с этим излагаемая здесь теория эстанса включает разделы, посвященные равновесным и неравновесным условиям. Одним из критериев при рассмотрении кривых эстанс—потенциал служит их наклон в нуле эстанса. С его помощью сделан, например, вывод о локализации молекул воды, адсорбированных на кадмии. Измерения в неравновесных условиях необходимы, в частности, для определения вкладов отдельных видов адсорбированных частиц в изменение поверхностного натяжения. Развиваются два подхода к теории неравновесного эстанса: отыскание таких равновесных изменений в системе, которые по влиянию на поверхностное натяжение были бы эквивалентны неравновесным, и разбиение эстанса на интенсивную и экстенсивную компоненты.

Различие между поверхностным натяжением твердого тела γ и обратимой работой образования его поверхности σ , на которое впервые обратил внимание Гиббс, существенно во всех разделах настоящей работы. Рельеф осциллограмм эстанс—потенциал является, по-видимому, первым экспериментальным доказательством различия между γ и σ . Здесь оно следует из различия их производных по потенциалу ϕ , $\partial\gamma/\partial\phi$ и $\partial\sigma/\partial\phi$, первая из которых определяется методом эстанса, а вторая равна плотности заряда электрода. На платиновом электроде в отсутствие осложнений плотность заряда монотонно возрастает с потенциалом, тогда как эстанс проходит через ряд чередующихся минимумов и максимумов, меняя несколько раз знак.

По влиянию макрошероховатости твердого тела на результаты измерений оба взаимно обратных эффекта — изменение поверхностного натяжения и упругое заряджение — находятся в одинаковых условиях. Это позволило свести задачу о плоской равнодействующей поверхностного натяжения к задаче об изменении площади шероховатой поверхности при упругой деформации. Оказалось, что в большом интервале значений фактора шероховатости изотропная шероховатая поверхность почти эквивалентна гладкой по

¹ Некоторые из результатов настоящей работы, по-видимому, ускользнули от внимания авторов статей [135—137], хотя и были к тому времени опубликованы.

действию одного и того же поверхностного натяжения на основную массу твердого тела.

Механические колебания электрода, вызванные изменением поверхностного натяжения, обычно меньше размеров атома. Для абсолютных измерений амплитуды поверхностного натяжения предложен прямой способ, в котором действие переменного поверхностного натяжения сравнивается с эквивалентным ему действием переменных тепловых напряжений в поверхностном слое твердого тела.

Будучи чувствителен к переменным тепловым натяжениям, метод эстанса позволяет определить тепло, выделяющееся в нестационарных электродных процессах. Если поверхностное и тепловое натяжения действуют одновременно, они разделяются благодаря различной зависимости их амплитуды и фазы от частоты.

Материал настоящей работы может быть условно сгруппирован в два раздела. В первом из них ставится физическая задача — измерить зависимость поверхностного натяжения твердого электрода от его потенциала, вне связи с микроскопическим механизмом такой зависимости. Элементы этой задачи — отделение тангенциальной силы, приложенной к поверхности твердого тела, от напряжений в его объеме; регистрация малого эффекта, связанного с изменением этой силы; обнаружение обратного эффекта; отыскание известной силы, которая могла бы быть использована в качестве эталона в измерениях; учет влияния шероховатости твердого тела; конструктивное оформление опытов. В этом разделе изменение поверхностного натяжения твердых электродов является объектом измерений.

Во втором разделе эффект изменения поверхностного натяжения твердых электродов используется как средство исследований. Если в первом разделе обсуждается, как вообще снять кривую эстанс—потенциал, то во втором разделе выясняется, за счет чего у разных систем кривые эстанс—потенциал различны. В поле зрения здесь оказываются новые явления, дающие информацию о конкретном механизме поверхностных процессов. В опытах, в которых средой является жидкий электролит, метод эстанса в ряде случаев естественным путем выделяет процессы, скрытые именно в поверхностном слое твердого тела. Таковы, например, перераспределение атомов водорода между двумя типами вакансий в поверхностном слое платины при изменении поверхностного скачка потенциала; аномальное изменение дипольного скачка потенциала на окисленной поверхности многих металлов при их упругой деформации. Это — явления в масштабах поверхностного слоя, близкого по толщине к моноатомному. В общем случае влияние среды может быть отделено путем измерений эстанса на разных частотах в разных средах.

Автор благодарит академика А. Н. Фрумкина за внимание к настоящей работе и обсуждение ее результатов.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Поверхностное натяжение препятствует распаду капель жидкости и придает им определенную форму так, как если бы они были одеты в эластичную оболочку. Роль оболочки выполняет тонкий межфазный слой, отделяющий жидкость от газа или другой жидкости. Этот слой включает в себя вещества обеих соприкасающихся фаз, и толщина его обычно не превосходит нескольких атомных расстояний. Он существует и в том случае, когда одна из фаз находится в твердом состоянии. Однако на форму твердого тела поверхностное натяжение заметного влияния обычно не оказывает. Для практики межфазный слой важен тем, что в нем сосредоточено взаимодействие фаз. Любая реакция между фазами — это процесс, совершающийся внутри межфазного слоя, откуда ее продукты возвращаются в фазу. Скорость такой реакции определяется структурой слоя.

Как правило, заряженные частицы располагаются в межфазном слое так, что образуют некоторое подобие конденсатора, обкладки которого примыкают к фазам. Например, на границе отрицательно заряженного металлического электрода с раствором электролита одной из обкладок служит поверхность металла с несколько выходящим из нее электронным облаком, а другой — облако ионов электролита, в котором положительные ионы находятся в избытке по сравнению с отрицательными. Пространство между ионами заполнено молекулами растворителя, часть которых входит в состав сольватных оболочек ионов и электрода.

Во многих случаях обе фазы проводят ток, и скачок потенциала на их границе можно менять, прикладывая к фазам напряжение от внешнего источника. В системе электрод—электролит этот скачок рассматривается как потенциал электрода относительно электролита. Если на электроде разряжаются ионы из раствора, то поле межфазного слоя замедляет или ускоряет процесс разряда в зависимости от того, как заряжены электрод и реагирующие ионы (одинаково или противоположно).

Обычный конденсатор с прослойкой диэлектрика — весьма несовершенная модель межфазного слоя. Отметим ряд принципиальных особенностей, выделяющих границу фаз из числа других физических объектов.

1. Из-за малой толщины межфазного слоя (порядка 10^{-7} см) невозможна равномерность его структуры по нормали к поверхности раздела фаз. Существенна дискретность его строения. Влияние фаз, образующих обкладки, проникает на всю его толщину. Взаимодействие образующих его частиц друг с другом частично экранируется взаимодействием частиц с фазами.

2. При разности потенциалов по обе стороны межфазного слоя 1 в напряженность поля в нем достигает 10^7 в/см, что было бы невозможно в случае обычного слоя диэлектрика.

3. При изменении равновесного скачка потенциала состав и структура межфазного слоя существенно меняются за счет адсорбции частиц из фаз. Даже в простейшем случае электростатической адсорбции замена катионов на анионы при переходе потенциала через точку нулевого заряда электрода означает полное изменение состава межфазного слоя. Еще резче меняется

с потенциалом состав в случае хемосорбции. Это — поверхностные явления. Подобных им нет в масштабах диэлектрической прослойки обычного конденсатора.

4. В простейшем случае взаимодействие между ионами раствора и электронами металла чисто электростатическое. В более сложных случаях ионы, атомы и молекулы адсорбируются на поверхности раздела фаз с образованием сравнительно прочных связей с электродом. Силы, действующие при этом на твердый электрод, по своему происхождению подобны силам взаимодействия атомов в молекулах и кристаллах. Изменение поверхностного натяжения в результате адсорбции — проявление этих сил. Эффективное внутреннее напряжение, развивающееся в поверхностном слое при локализованной адсорбции (приращение поверхностного натяжения, деленное на толщину слоя), соизмеримо с модулем упругости твердого тела, т. е. на несколько порядков превосходит обычный предел прочности. В этом одна из качественных особенностей поверхностного натяжения по сравнению с силами, возникающими в объеме твердой фазы.

Если не принято специальных мер, поверхность твердых тел шероховата. Однако макрорельеф поверхности не отражается на строении межфазного слоя. Существуют методы, позволяющие у многих металлов получить практически плоскую поверхность, истинная площадь которой близка к кажущейся (например, электролитическая полировка; нагрев в инертной атмосфере до температур, близких к точке плавления).

Малая толщина межфазного слоя и невозможность отделения его от фаз затрудняют исследование. Наблюдение за изменением поверхностного натяжения равносильно установлению прямой связи с межфазным слоем. Всегда ли это возможно? Пока обе фазы представляют собой жидкости или жидкость и газ, измерить поверхностное натяжение просто: достаточно проследить за каплей, отрывающейся под действием собственного веса, либо за мениском в коническом капилляре, где поверхностное натяжение, приложенное к периметру мениска, уравновешивается столбом жидкости определенной высоты. В этих случаях сила поверхностного натяжения компенсируется известной силой. Хорошо исследована система двух жидких фаз: ртуть — электролит. Мениск ртути служит электродом. Изменение потенциала электрода приводит к заметному смещению мениска, вызванному изменением поверхностного натяжения. Измеренная таким путем зависимость поверхностного натяжения жидкого электрода от потенциала известна под названием электрокапиллярной кривой [2, 3]. Если же одна или обе фазы — твердые тела, то измерить зависимость поверхностного натяжения от потенциала до последнего времени не удавалось.

§ 1.1. ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Излагаемый ниже метод сделал непосредственное исследование поверхностного натяжения твердых электродов не только возможным, но и легко доступным. За несколько секунд луч вычерчивает на экране кривую исследуемой системы (рис. 1.1—1.8). Диапазон условий, в которых этот метод может быть применен к твердым электродам, значительно шире, чем в случае электрокапиллярных кривых жидкостей: наряду с равновесными процессами здесь могут быть исследованы и неравновесные. Один из распространенных способов измерения силы заключается в определении вызванной ею деформации (принцип, по которому работают пружинные весы). Сила поверхностного натяжения тоже в какой-то степени деформирует твердое тело, и ее давно удалось бы таким способом обнаружить, если бы не то обстоятельство, что эта деформация исчезающе мала (обычно меньше размера атома).

и что одновременно на твердое тело действуют другие силы; намного превосходящие поверхностное натяжение. Изменение потенциала электрода на одну десятую вольта приводит к изменению поверхностного натяжения на величину порядка 10 дин/см . Для твердого электрода размером в копеечную монету это означает деформацию, составляющую доли ангстрема. В статических условиях при изменении потенциала из-за диффузии посторонних частиц в глубь электрода и образования фазовой пленки окисла могут возникнуть значительные внутренние напряжения в материале электрода.

Таким образом, необходимо решить две задачи: изолировать большие побочные эффекты и измерить весьма малый эффект, остающийся на долю поверхностного натяжения. В описываемом методе, регистрирующем изменение силы поверхностного натяжения, используется тот факт, что поверхностное натяжение непосредственно зависит от скачка потенциала и следует за ним, с какой бы скоростью этот скачок ни менялся. Поэтому изменение потенциала с определенной частотой генерирует на той же частоте колебания поверхностного натяжения. В то же время побочные эффекты, например внутренние напряжения, не зависят непосредственно от скачка потенциала на границе электрод—раствор: изменение напряженности поля в межфазном слое на поверхности фазы не сопровождается в тот же момент изменениями в объеме фазы. Если электрод покрыт фазовой пленкой окисла, то толщина ее при быстром изменении потенциала не успевает измениться, так как наращивание или растворение пленки—относительно медленные химические процессы.

Параллельно здесь решается и вторая задача: для обнаружения весьма малых периодических колебаний образца, связанных с изменением поверхностного натяжения, могут быть использованы механические резонансы и избирательное усиление, обладающее низким уровнем шумов. На средний потенциал твердого электрода ϕ накладывается периодическая составляющая потенциала с малой амплитудой $\Delta\phi$ и определенной частотой. Колебания электрода, вызванные колебаниями поверхностного натяжения, воспринимаются пьезоэлементом, который для этого скреплен с электродом. Напряжение, снимаемое с обкладок пьезоэлемента, пропорционально переменной составляющей поверхностного натяжения γ . Это напряжение усиливается, выпрямляется и подается на вертикально отклоняющие пластины электронно-лучевой трубки как абсолютная величина амплитуды поверхностного натяжения $|\Delta\gamma|$. К горизонтально отклоняющим пластинам прикладывается напряжение, пропорциональное среднему потенциалу электрода ϕ . Таким путем снимаются осциллограммы амплитуда поверхностного натяжения — средний потенциал ($|\Delta\gamma| - \phi$) (рис. 1.9; условия опытов, указанные на осциллограммах, пояснены в Приложении 2) [112].

Возможны два режима измерений в зависимости от того, что поддерживается постоянным вдоль кривой — амплитуда плотности заряда электрода q (путем задания амплитуды переменного тока) или амплитуда потенциала электрода ϕ . В первом режиме $\Delta\gamma$ пропорционально производной $\partial\gamma/\partial q$, а во втором — производной $\partial\gamma/\partial\phi$, которые мы называем соответственно q -этансом и ϕ -этансом или просто этансом (без префиксов q - и ϕ -) там, где это не может вызвать недоразумений. Термин этанс (*estance*) построен по типу термина «импеданс»; в качестве основы использовано слово «эластичный» в связи с исследованием упругих тел. Координаты этанс $\partial\gamma/\partial q$ — потенциал ϕ имеют определенные преимущества перед другими, так как обе эти величины имеют одинаковую размерность. Они использованы на осциллограммах настоящей работы, причем по оси ординат отложен модуль этанса $|\partial\gamma/\partial q|$. Для модуля и фазы q -этанса введены сокращенные обозначения: $\mathcal{E} = |\partial\gamma/\partial q|$, $\mathcal{L} = \arg \partial\gamma/\partial q$.

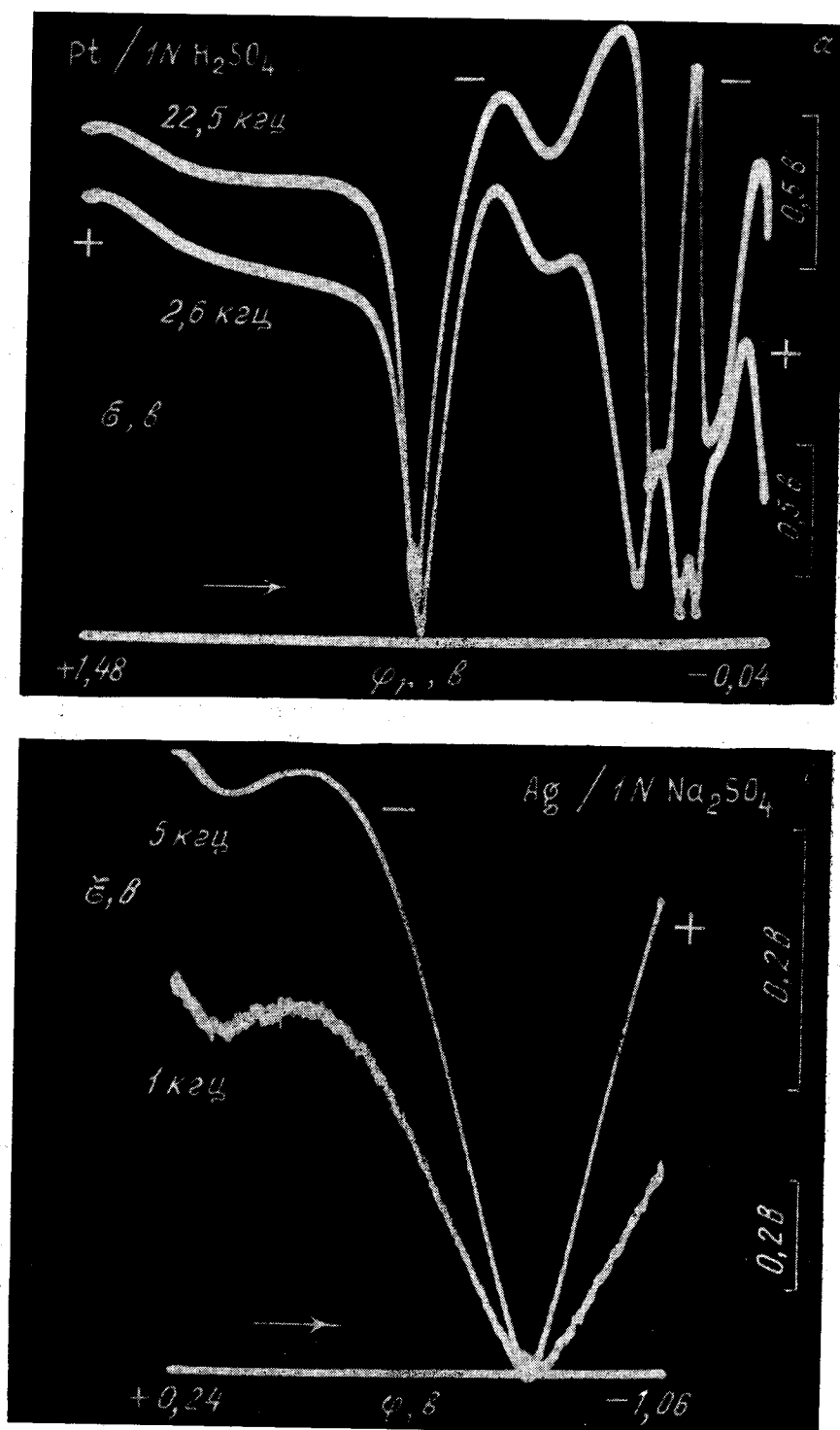


Рис. 1.1. Осциллограммы эстанс—потенциал, полученные одной разверткой на двух частотах одновременно
а — платина в серной кислоте; б — серебро в сульфате натрия

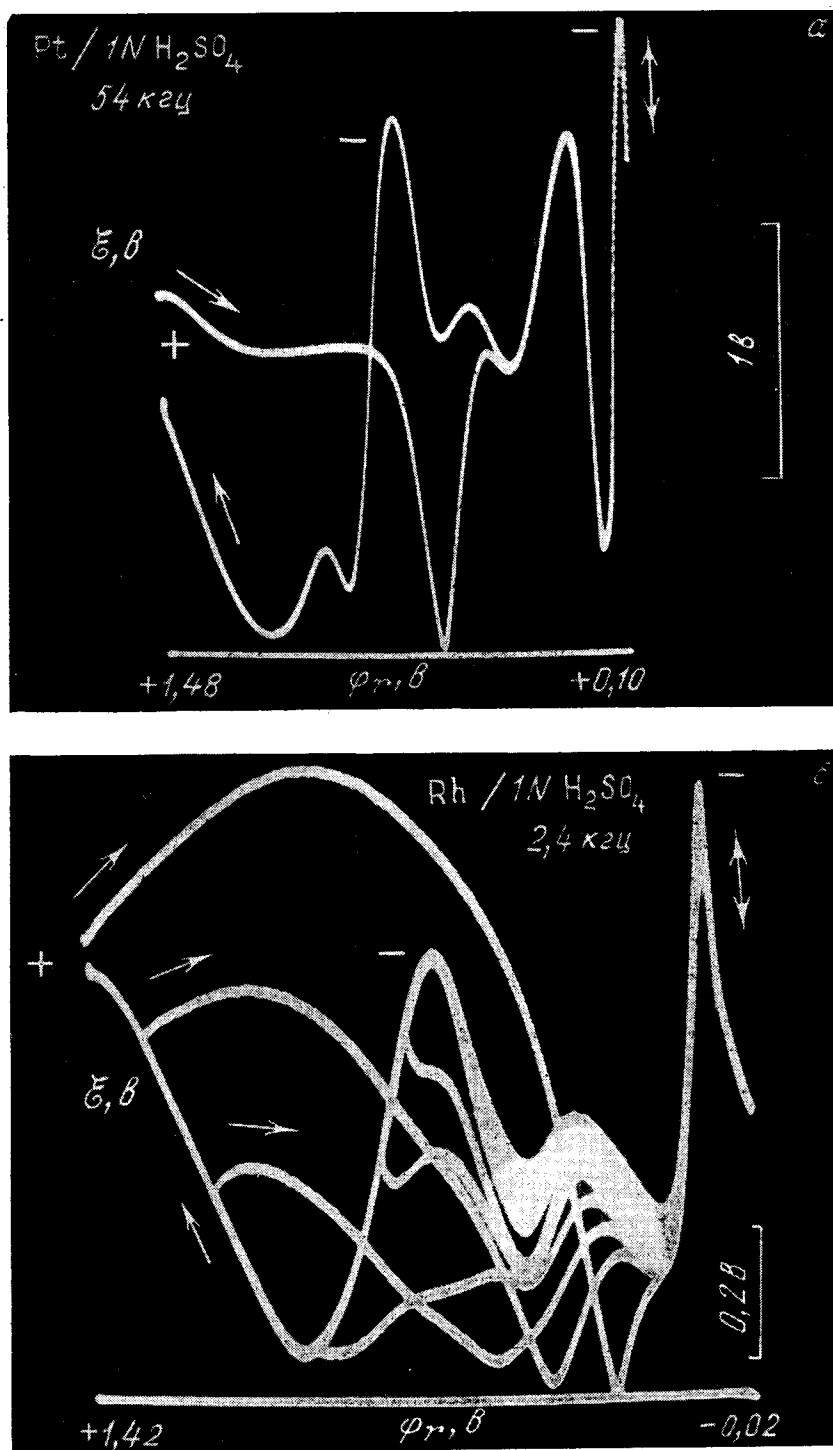


Рис. 1.2. Слияние прямого и обратного хода кривой эстанс—потенциал в области адсорбции водорода на платине (а) и родии (б)

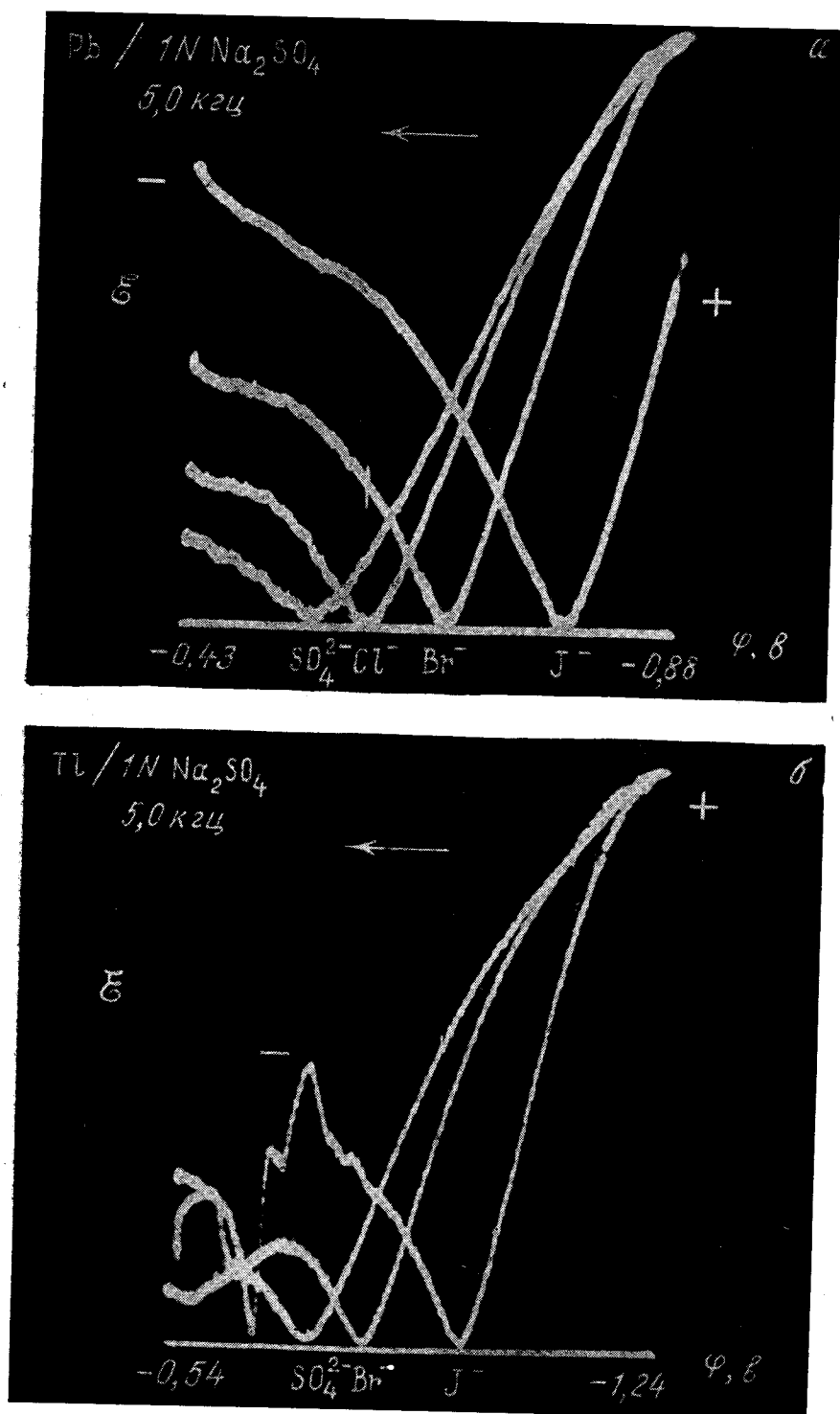


Рис. 1.3. Влияние поверхностно-активных анионов на положение нуля эстанса
 а — свинец; б — таллий

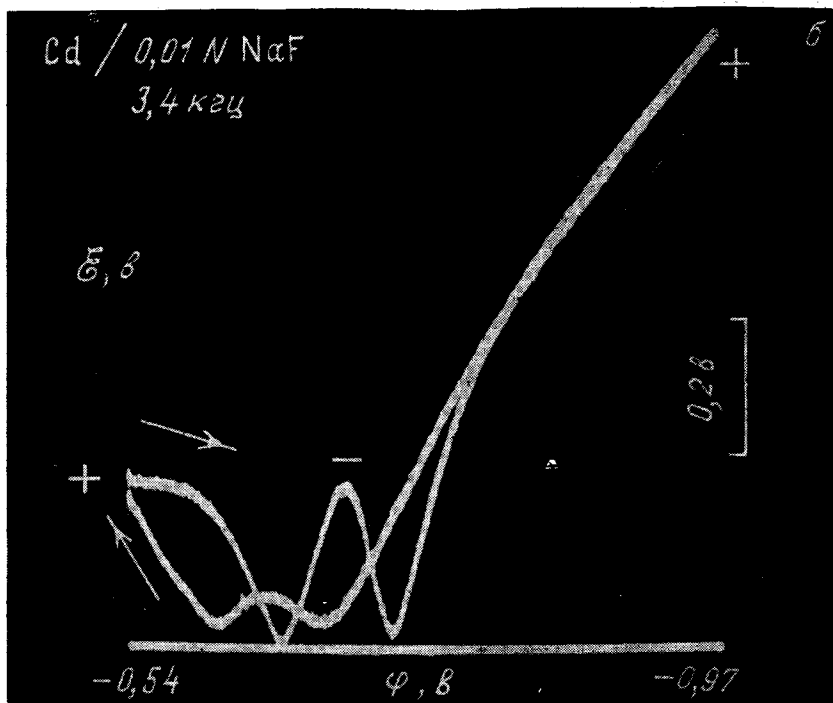
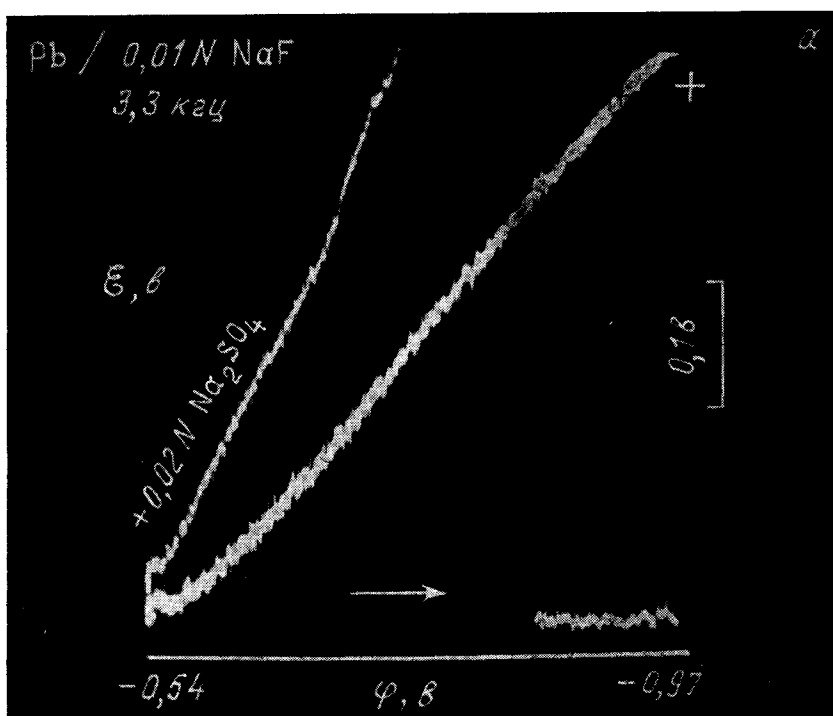


Рис. 1.4. Осциллограммы эстанс—потенциал на свинце (а) и кадмии (б) в разбавленных растворах

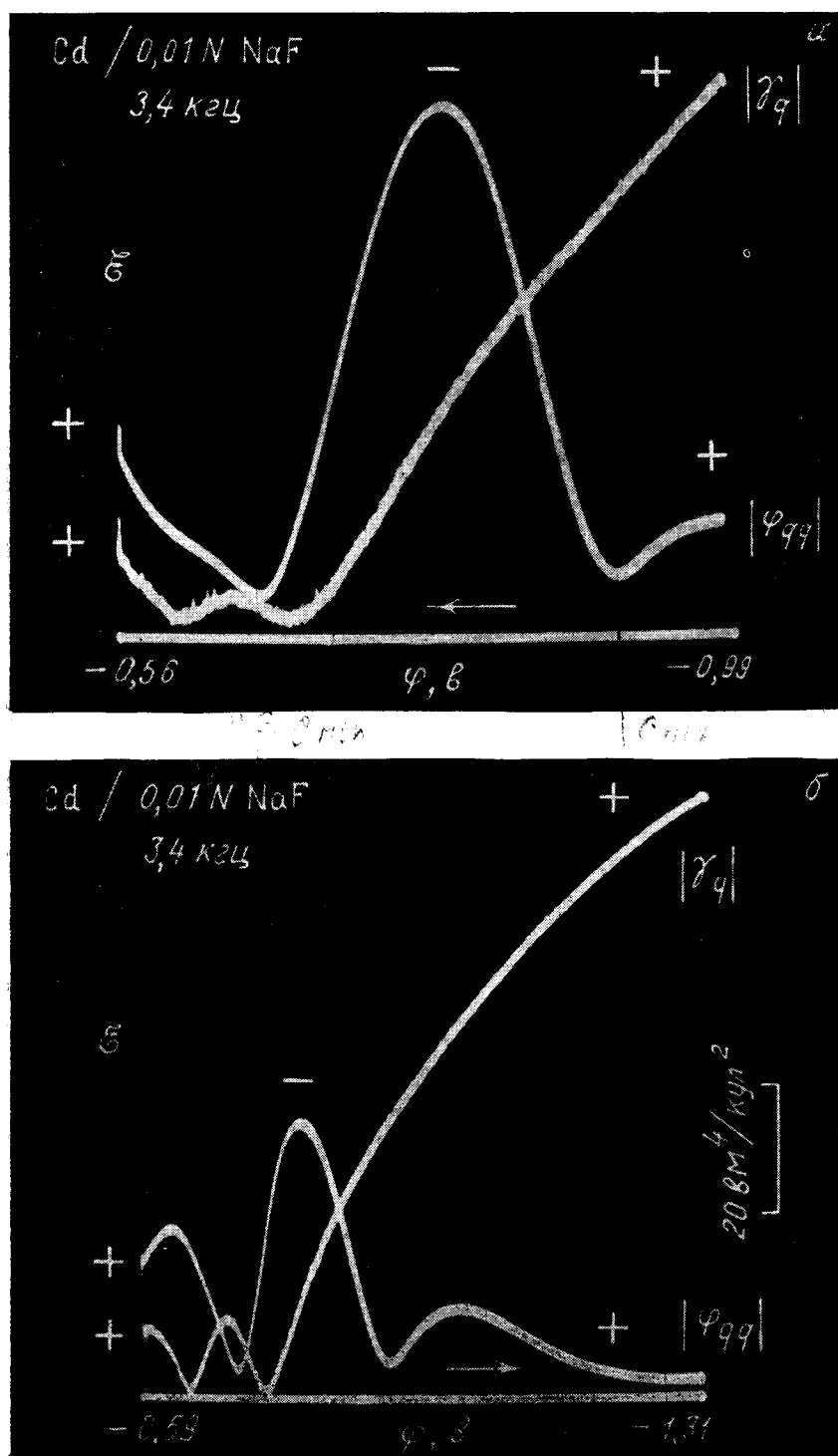


Рис. 1.5. Совмещение осциллограмм этанс—потенциал и вторая производная потенциала по плотности заряда—потенциал, снятых на кадмии в анодном (а) и катодном (б) направлениях

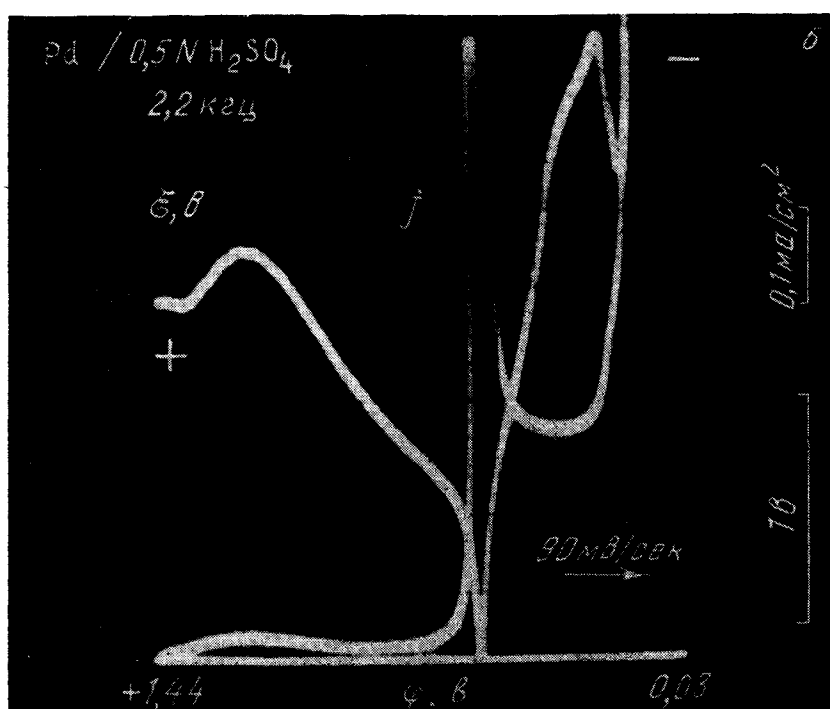
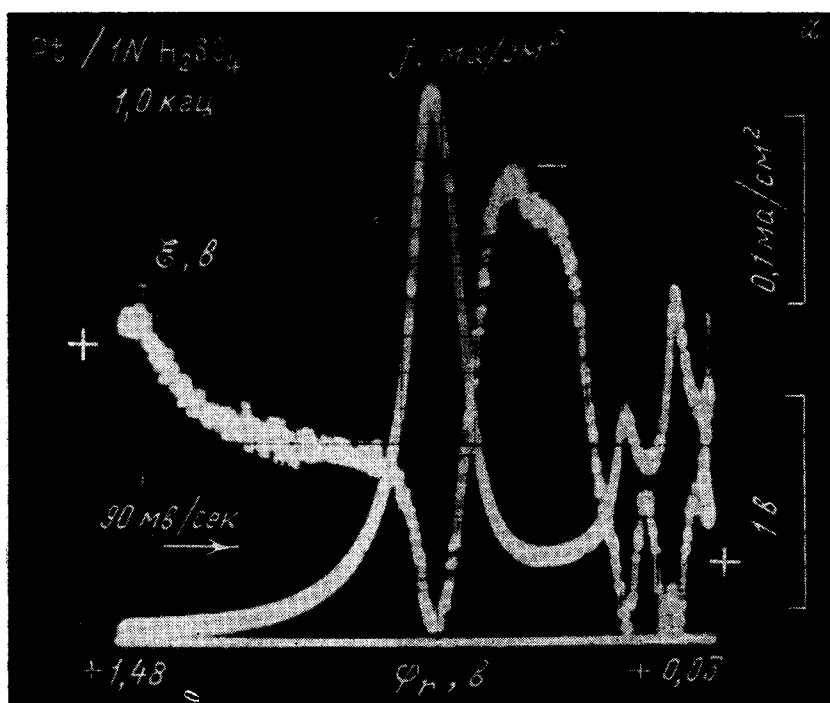


Рис. 1.6. Совмещение осциллограмм эстанс—потенциал и ток—потенциал на платине (а) и палладии (б) в серной кислоте

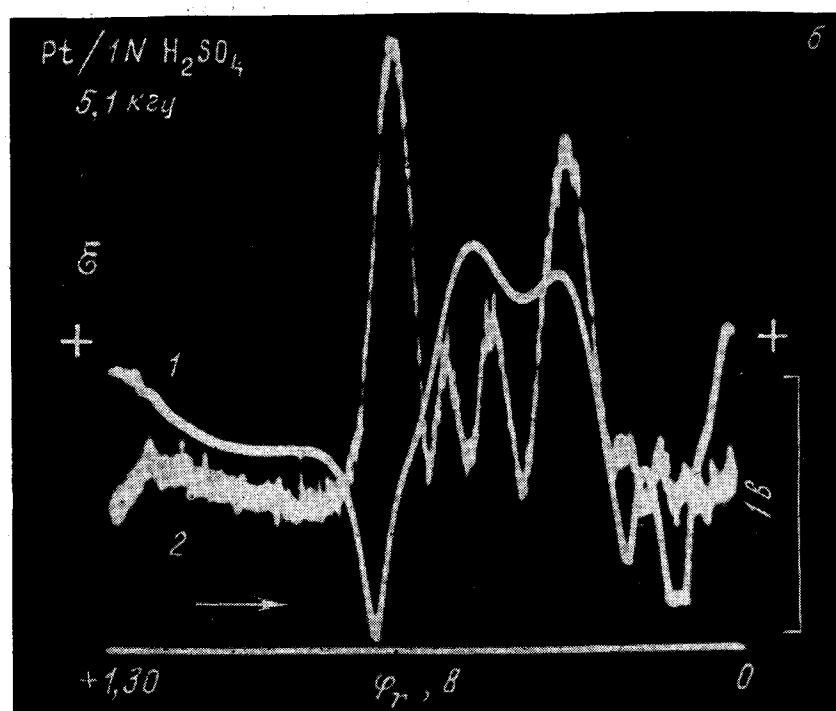
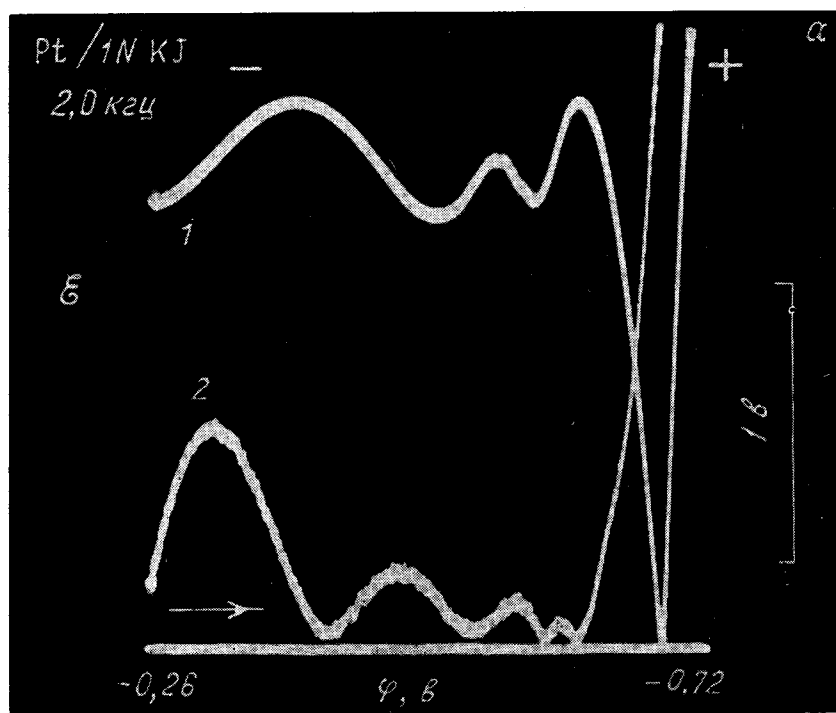


Рис. 1.7. Амплитуды первой (1) и второй (2) гармоник поверхностного натяжения платины в растворах иодида калия (а) и серной кислоты (б)

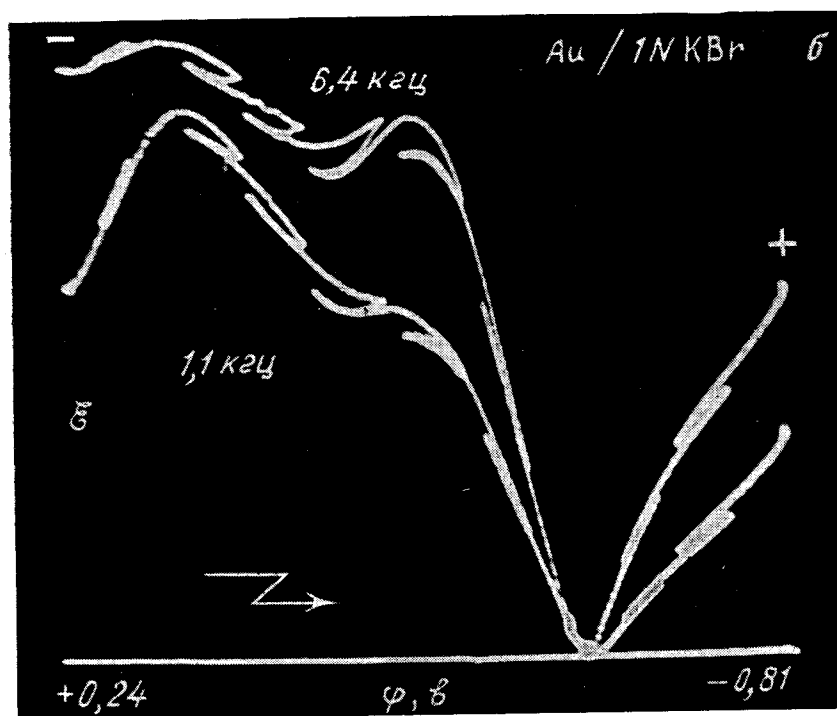
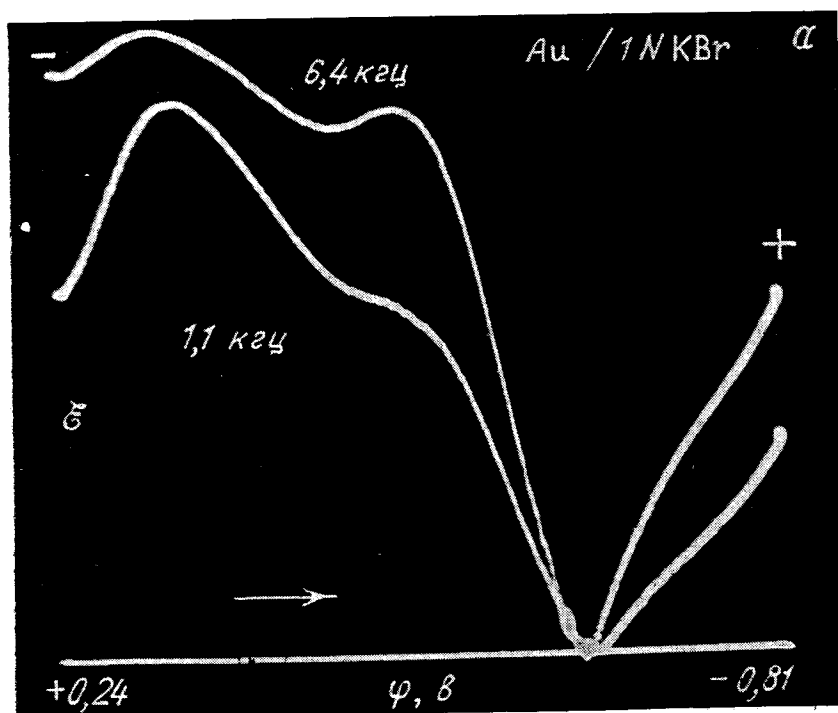


Рис. 1.8. Осциллограммы эстанс—потенциал при линейном (а) и линейно-пилообразном (б) изменении потенциала

Естественность величины $\partial\gamma/\partial\varphi$ вытекает также из ряда наблюдаемых явлений. Одно из них — независимость эстанса $\partial\gamma/\partial\varphi$ от частоты, сопровождающая замедленную локализованную адсорбцию заряженных частиц (рис. 1.1, § 1.5). Этот выразительный признак не может быть получен в координатах $\partial\gamma/\partial\varphi$ — φ или γ — φ .

Теряем ли мы какую-нибудь информацию из-за того, что в описанном процессе измерения зависимость γ — φ дифференцируется? Если и теряем, то немного. Статические измерения, в которых такого дифференцирования

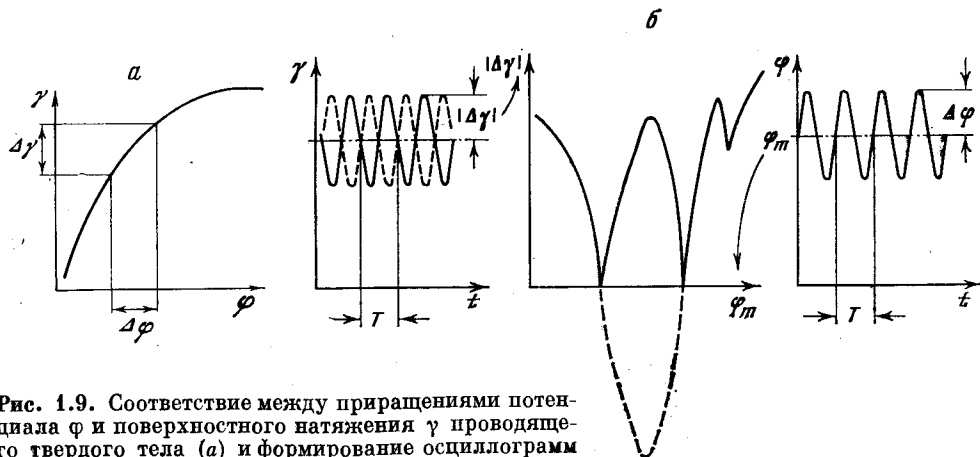


Рис. 1.9. Соответствие между приращениями потенциала φ и поверхностного натяжения γ проводящего твердого тела (а) и формирование осциллограмм эстанса—потенциал (б)

Период T мал по сравнению со временем снятия осциллограммы; при переходе через точку $\Delta\gamma = 0$ (нуль эстанса) фаза γ меняется на π (пунктир)

нет, все равно не могут дать абсолютного значения величины γ . Она измеряется с точностью до произвольной постоянной, которой мы и лишаемся при дифференцировании. Важен еще один вопрос. В принципе статические измерения могут дать зависимость γ не только от φ , но и от химического потенциала μ адсорбирующегося вещества. Производная $\partial\gamma/\partial\mu$ содержит сведения о концентрации этого вещества на поверхности. Однако величину $\partial\gamma/\partial\varphi$ тоже можно измерить при разных μ . Интегрируя по φ полученную таким путем производную $\partial^2\gamma/\partial\mu\partial\varphi$ и исходя при этом из области адсорбции, мы приходим к той же величине $\partial\gamma/\partial\mu$, но с большей точностью из-за отсутствия помех.

Исчезающе малые деформации твердого электрода как целого, совершающиеся при изменении поверхностного натяжения, имеют такой же физический смысл, как и значительные деформации, вызванные большими силами. Ясно, например, что если сила 1 кГ вызывает удлинение твердого тела на 10^{-5} см , то сила 10^{-6} кГ , действующая в том же направлении, дает удлинение 10^{-11} см (а не какое-нибудь другое), так как малая деформация пропорциональна приложенной силе. Своей целью мы, однако, ставим не наблюдение исчезающе малых деформаций, а измерение сил в условиях, когда вызванные этими силами деформации практически отсутствуют.

Измерения производятся путем сравнения поверхностного натяжения с независимым эталонным натяжением, которое приложено к той же поверхности и потому точно моделирует искомую величину. Деформация выпадает из измерения. Благодаря этому метод эстанса не ограничен какой-либо специальной формой электрода и специальной модой его колебаний на разных частотах. Отказ от деформации как от объекта измерения естествен также потому, что при действии на электрод значительных сил инерции деформации

ция не может служить единственной мерой силы поверхностного натяжения.

Требование малости деформации существенно при измерении переменного поверхностного натяжения твердых тел в равновесных и тем более в неравновесных условиях. Это связано с влиянием упругой деформации на состояние твердого тела и его поверхности. Сам процесс измерения может исказить величину натяжения, если дать возможность натяжению совершить работу по изменению поверхности и тем самым лишить межфазный слой некоторой доли внутренней энергии, которая при этом будет израсходована. Постоянство площади поверхности исключает такую возможность. Таким образом, жесткость твердого тела играет при исследовании поверхностного натяжения примерно такую же роль, как высокое внутреннее сопротивление вольтметра при измерении напряжения в высокоомной цепи: чем меньше энергии потребляет из цепи измерительный прибор, тем точнее измерение.

§ 1.2. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты измерений эстанса от формы электрода не зависят. В первых опытах был использован электрод в виде предварительно натянутой ленты фольги, вертикально погруженной в жидкий электролит [98]. Нижний конец ленты прикреплен к дну сосуда, верхний — к заделанному в корпус прибора пьезоэлементу. При увеличении поверхностного натяжения ленты меняется сила, приложенная к пьезоэлементу. Чем жестче пьезоэлемент, тем меньше укорочение ленты и тем полнее приращение натяжения передается пьезоэлементу. Таким образом, при измерении силы здесь преследуется цель уменьшить деформацию. Этим измерение силы принципиально отличается от измерения деформации. Оно осуществимо вообще без изменения размеров образца. Для этого достаточно уравновесить измеряемую силу другой силой. Термодинамически это наиболее правильный путь измерения. В данных условиях уравнивающей силой служит реакция пьезоэлемента (если его жесткость намного больше жесткости фольги), а остающейся весьма малой деформации достаточно, чтобы получить электрический сигнал о величине силы. Такое устройство (§ 12.9) пригодно для измерений и в режиме колебаний, и в статических условиях.

В дальнейшем была обнаружена возможность применения коротких (1 см), относительно толстых (около 1 мм) пластин. Один конец такого электрода прикреплен к пьезоэлементу, другой свободен и погружен в электролит. Пьезоэлемент регистрирует силу инерции пластины, колеблющейся при воздействии переменного поверхностного натяжения. В этих условиях уравнивающей силой является реакция толстой (и потому жесткой) пластины на стремление ее поверхностного слоя сократиться в размерах. С утолщением пластины уменьшается ее деформация. Однако, как и в предыдущем случае, резерв чувствительности велик. К тому же с толщиной увеличивается масса пластины, что частично компенсирует убыль силы инерции, вызванную уменьшением деформации.

Применение в первых опытах полностью погруженного электрода, одинаково работающего двумя сторонами (лента фольги), было связано с необходимостью предотвратить возможные искажения, обусловленные нормальным давлением на электрод при прохождении переменного тока. Величина этого давления ранее не была известна. В процессе работы выяснилось, что в условиях измерения эстанса указанное давление пренебрежимо мало (§ 14.7). Это дало возможность пользоваться также электродами, работающими одной стороной (рис. 1.10, 1.11, см. вклейку).

В основном варианте метода эстанса исследуемый твердый электрод представляет собой короткую пластину, смоченную электролитом с одной стороны.

Пластина изогнута в виде буквы L (либо имеет аналогичную форму вместе с держателем) [101, 113]. Рабочая часть электрода расположена горизонтально. Снизу она касается раствора. Поверхность электрода находится над уровнем раствора на высоте 2—3 мм. Будучи приведен в соприкосновение с раствором и затем поднят на эту высоту, электрод увлекает за собой столб жидкости (рис. 1.10, 1.11). Того же самого можно достичь, меняя уровень раствора при неподвижном электроде. Благодаря такой конструкции электрода, позволяющей называть его надменисковым, достигается естественная изоляция нерабочей стороны пластины от электролита. Здесь эта сторона обращена вверх и не смочена раствором. Изоляция одной из сторон пластины содействует тому, что переменное поверхностное натяжение на рабочей стороне не компенсируется таким же натяжением на тыльной стороне. Отсутствие такой компенсации создает условия для изгиба электрода на низких частотах в дополнение к его удлинению. С ростом частоты форма колебаний электрода усложняется: изгиб становится волнообразным, увеличивается роль продольной деформации.

По сравнению с пластиной, опущенной в раствор вертикально, у надменискового электрода ниже сопротивление раствора колебаниям системы электрод—пьезоэлемент. Надменисковый электрод улучшает резонансные характеристики этой системы и повышает на порядок чувствительность прибора. Подъем пластины электрода над раствором обеспечивает не только изоляцию ее обратной стороны, но также изоляцию его боковых граней, так как мениск удерживается ребрами пластины. Благодаря этому размеры рабочей плоскости точно фиксированы. Высота подъема электрода в определенных пределах не влияет на чувствительность прибора.

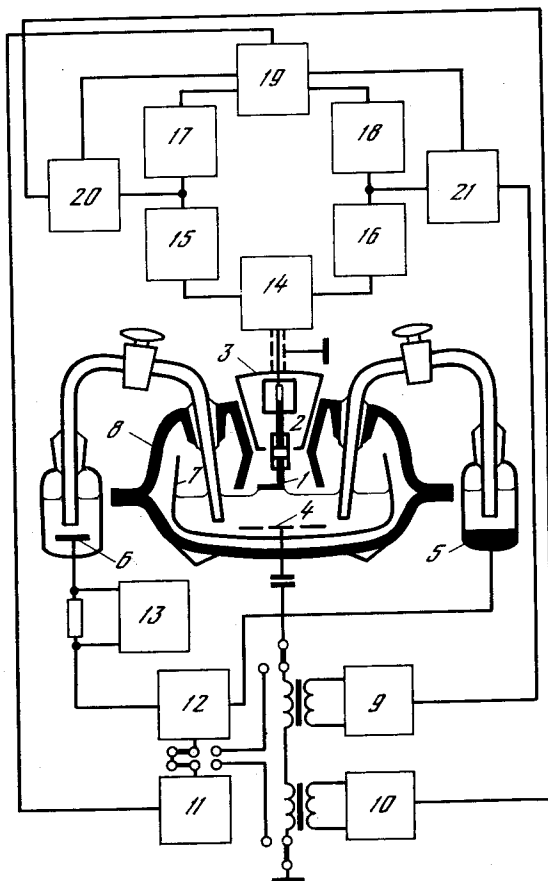
Предложены также другие типы электродов для описываемых исследований, например электрод с вертикальным мениском и несмачиваемой рамкой (§ 12.3), биполярный электрод в виде параллельных пластин с электролитом в зазоре между ними (§ 12.8). В ряде случаев (§ 14.7, § 14.8) сохраняет основное значение двусторонний электрод, полностью погруженный в электролит.

Интересной особенностью излагаемого метода является практически полное отсутствие побочных эффектов, благодаря чему регистрируемые осциллограммы тождественны кривым эстанс—потенциал и не нуждаются в предварительной обработке. Смещение мениска электролита относительно твердого электрода, вызванное влиянием потенциала на угол смачивания—процесс медленный на частотах выше 10 гц. Изоляция электрода на уровне мениска (остекловка боковых граней надменискового электрода, изоляция прямых пластин и лент фольги в тех местах, где они выходят из раствора) не оказывает влияния на результаты измерения эстанса в указанном диапазоне частот. Следовательно, такая изоляция в рассматриваемых опытах не нужна. В этом отношении у надменискового электрода есть еще одно положительное качество — его острые ребра фиксируют контур мениска и затрудняют этим смещение жидкости; это, однако, имеет значение в статических условиях и не существенно в режиме колебаний. Выше мы говорили об исключении влияния переменных внутренних напряжений электрода. Ряд других эффектов и степень их влияния анализируется в главе 14 (в частности, переменное давление на электрод при прохождении тока).

Прибор для измерения эстанса (рис. 1.12) обеспечивает регистрацию колебаний поверхностного натяжения в диапазоне от низких звуковых частот до радиочастот. Это дает возможность проводить измерения как в равновесных, так и в неравновесных условиях. В качестве примера приведем типичный спектр собственных частот одной системы электрод—пьезоэлемент (платиновый электрод с размерами рабочей части $0,35 \times 4 \times 10$ мм): 0,3; 0,7; 1,0; 1,9; 2,6; 4,1; 7,4; 16,0; 22,5; 54; 108; 147; 209; 256 кгц с полушириной ре-

Рис. 1.12. Схема прибора для регистрации колебаний поверхностного натяжения твердых электродов на двух частотах одновременно

- 1 — надменисковый электрод;
- 2 — пьезоэлемент;
- 3 — экран;
- 4 — вспомогательный электрод;
- 5 — электрод сравнения;
- 6 — поляризующий электрод;
- 7 — вкладыш;
- 8 — стеклянная ячейка;
- 9 и 10 — генераторы синусоидального напряжения;
- 11 — генератор линейного напряжения;
- 12 — потенциостат;
- 13 — усилитель для измерения тока;
- 14 — широкополосный предусилитель;
- 15 и 16 — избирательные усилители;
- 17 и 18 — детекторы;
- 19 — многоканальный осциллографический регистратор;
- 20 и 21 — блоки сравнения фаз



зонансных максимумов, равной от 0,3 до 2% собственной частоты. Интересно, что частота и полуширина резонансов для большинства частот спектра практически не зависят от материала электрода и высоты его подъема над уровнем раствора — электрод раскачивает остальную часть системы, но сам не участвует в резонансе [119—121].

Регистрация на определенной частоте дает возможность не только избавиться от побочных эффектов, но и различить вклад отдельных процессов в изменение поверхностного натяжения. Например, адсорбция частиц на электроде (ионов водорода на платине и т. п.) протекает с конечной скоростью. Процесс адсорбции успевает следовать за потенциалом при низких частотах (для водорода — порядка 1000 гц), но при дальнейшем увеличении частоты постепенно выключается из участия в изменении структуры межфазного слоя, уступая место только электростатическому заряджению этого слоя как конденсатора. Частота является здесь не только техническим средством переноса информации, как, например, в радиопередаче, но и служит средством формирования этой информации, так как занимает существенное место среди условий опыта. В данном случае, настраиваясь на разные частоты, мы получим разные сведения о процессах в межфазном слое.

С помощью описываемого прибора можно проводить измерения на нескольких частотах одновременно. Для этого на электрод накладывается потенциал, представляющий собой сумму синусоид с частотами, равными различным резонансным частотам системы, не кратным друг другу. В результате электрод одновременно участвует в нескольких независимых

механических колебаниях с разными частотами (рис. 1.1). Сложное напряжение на обкладках пьезоэлемента вновь раскладывается на компоненты с помощью селективных усилителей. Отсутствие влияния колебаний друг на друга проверялось снятием кривых на каждой частоте отдельно [120]. Возможны также измерения в режиме чередования частот (§ 13.2).

Зависимость поверхностного натяжения от потенциала нелинейна. Поэтому изменение потенциала с некоторой частотой (например, 1 кГц) возбуждает гармоники поверхностного натяжения на частотах, кратных частоте потенциала (т. е. на 1, 2, 3 кГц и т. д.). При малых колебаниях потенциала с ростом порядка гармоник их амплитуда сильно убывает. Высшие гармоники поверхностного натяжения, которые могут быть зарегистрированы аналогично первой, дополняют сведения, полученные при измерении первой гармоники (глава 11). При обращении амплитуды первой гармоники в нуль амплитуда второй гармоники вообще отлична от нуля, что указывает на изменение знака первой гармоники в этой точке (рис. 1.7.).

Чувствительность прибора не используется полностью в большинстве приводимых опытов. Вместе с тем существуют резервы дальнейшего ее повышения. Один из них — измерения в режиме свободных затухающих колебаний системы электрод—пьезоэлемент в те периоды, когда синусоидальная составляющая потенциала электрода выключена [100].

§ 1.3. ЭТАЛОННОЕ НАТЯЖЕНИЕ

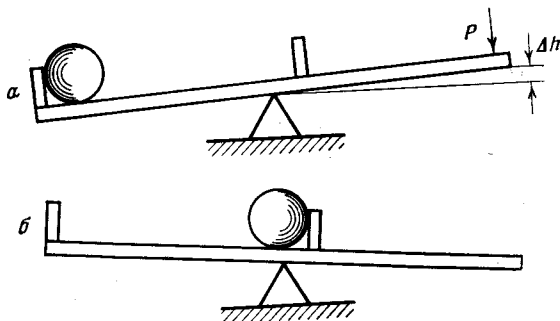
После того как луч вычертил на экране зависимость амплитуды поверхностного натяжения от потенциала, остается указать масштаб. Одни вычисления здесь помочь не могут: если бы даже удалось измерить амплитуду колебаний электрода, составляющую доли размера атома, то сложная форма механической системы электрод—пьезоэлемент все равно помешала бы точно рассчитать соответствие между амплитудой колебаний электрода и амплитудой поверхностного натяжения. Целесообразнее произвести калибровку. Для этого поверхностное натяжение необходимо заменить известной переменной силой. Вопрос в том, где взять эту силу и как сделать ее влияние подобным влиянию поверхностного натяжения, которое представляет собой силу внутреннюю и не может быть заменено силой, приложенной извне. Приемлемое решение этого вопроса, найденное не сразу, оказалось крайне простым [113, 122]. Теперь калибровка занимает несколько минут.

Для этого после основного опыта электрод, по-прежнему скрепленный с пьезоэлементом, покрывается в гальванической ванне слоем золота около 0,5 мкм. Затем приводится в соприкосновение с концентрированным раствором окислительно-восстановительной системы (например, с раствором эквивалентных количеств красной и желтой кровяной соли; слой золота предохраняет электрод от разрушения в этой среде; для некоторых металлов, например для платины, в такой защите нет необходимости). Через границу электрод—раствор пропускается известный переменный ток и измеряется напряжение на обкладках пьезоэлемента. В этом вся калибровка. Поверхностное натяжение заменяется тепловыми напряжениями в поверхностном слое электрода.

В тех системах электрод—электролит, которые являются основным предметом исследования в настоящей работе, переменный ток расходуется на зарядку межфазного слоя, что и приводит к изменению поверхностного натяжения. При этом выделение тепла на поверхности электрода пренебрежимо мало. Наоборот, в концентрированной окислительно-восстановительной системе переменный ток практически целиком расходуется на электрохимическую реакцию, которая сопровождается значительным выделением тепла (порядка 0,1 кал/кул). В то же время межфазный слой и поверхностное

натяжение в этом случае практически не меняются. В зависимости от направления тока тепло реакции выделяется либо поглощается на границе электрод—раствор. Вблизи этой границы в электроде развиваются переменные тепловые механические напряжения, которые приводят пластину электрода в точно такие же колебания, как и переменное поверхностное натяжение на той же частоте. Поэтому достаточно снять показание прибора в опыте с окислительно-восстановительной системой, чтобы сказать, какова его чувствительность по поверхностному натяжению.

Рис. 1.13. Схема, поясняющая различие между методами измерения силы и энергии; малое изменение потенциальной энергии тяжелого шара сопровождается большим изменением силы, удерживающей рычаг



Аналогично может быть использовано тепло, выделяющееся при обратимом электрорастворении самого электрода в специально подобранной среде. В другом способе теплового моделирования поверхностного натяжения используется тепло Пельтье, выделяющееся на границе двух металлов: конец узкой ленты платиновой фольги слегка приваривается к тыльной стороне надменискового электрода. Для калибровки через этот контакт пропускается переменный ток. Эффект моделирования тот же, что и при выделении тепла на рабочей поверхности электрода. Такой способ позволяет проводить калибровку во время основного опыта. Известное упрощение вносит замена приваренной фольги каплей жидкого металла (галлий, ртуть). Капля помещается на тыльную сторону электрода и соединяется с генератором тока жестким проводником. Если контакт двух металлов занимает незначительную часть тыльной стороны электрода, то характер распределения тока в этом контакте роли не играет.

Другой способ теплового моделирования поверхностного натяжения состоит в пропускании через электрод амплитудно модулированного тока высокой частоты. Поверхность электрода периодически нагревается джоулевым теплом, которое выделяется в электролите. Эта операция производится во время основного опыта, без смены раствора. Необходимо, однако, принять меры, чтобы исключить влияние теплового расширения электролита (§ 14.7). Частота джоулева нагрева вдвое больше частоты тока. Поэтому он не влияет на результаты измерения эстанса и на результаты моделирования с помощью обратимых поверхностных источников тепла.

§ 1.4. РОЛЬ АДСОРБЦИИ

Различие между силой поверхностного натяжения и работой образования поверхности может выражаться в том, что заметное изменение натяжения обеспечивается исчезающе малым расходом энергии на изменение состояния межфазного слоя. Это, в частности, служит причиной аномальной чувствительности метода эстанса к ряду процессов, не улавливаемых «энергетическими» методами.

В качестве примера рассмотрим переход адсорбированной частицы из одного положения на поверхности электрода в другое. Переход совершается

при изменении потенциала. Такой процесс, сопровождающий адсорбцию водорода на платине, исследован в главе 8. Здесь мы приведем физическую аналогию такого перехода. Рычаг в виде прямого стержня опирается посредине (рис. 1.13).

На одно плечо рычага помещен шар, положения которого ограничены двумя упорами — в конце рычага и вблизи его середины. При наклонном положении рычага шар, свободно перекатывающийся вдоль стержня, например по желобу, находится у одного из двух упоров (аналогия двух положений адсорбированной частицы). Пусть вначале ниже расположено плечо с шаром, причем рычаг находится в положении, близком к горизонтальному (рис. 1.13, а). Для удержания рычага в таком положении к его свободному концу необходимо приложить силу, равную весу шара P . Опуская свободный конец рычага на Δh (аналогия изменения потенциала), мы совершаем работу $P\Delta h$ до тех пор, пока рычаг не пройдет через горизонтальное положение и уклон рычага не станет противоположным. При этом шар скатится от конца рычага к его центру, а сила реакции на свободном конце рычага упадет до нуля (рис. 1.13, б).

Таким образом, в опыте, где измеряется сила реакции на свободном конце рычага, переход шара из одного положения в другое выразился в изменении силы на величину P . В то же время энергия $P\Delta h$, затраченная на этот переход, тем меньше, чем меньше Δh , т. е. чем ближе исходное положение рычага к горизонтальному. Эта энергия может быть сколь угодно малой, тогда как изменение силы остается значительным. Иными словами, узнать о переходе шара (если он невидим) легче из данных по измерению силы, чем из данных по измерению энергии. Острый пик эстанса на высоких частотах (рис. 1.1, 22,5 кГц) — результат перемещения атома водорода в поверхностном слое платины при изменении потенциала. Тщетно было бы в тех же условиях искать след этого процесса на кривой емкости (энергетический метод).

Две разных силы при расположениях шара на конце и в центре рычага иллюстрируют понятие вклада адсорбированной частицы в поверхностное натяжение твердого тела, а также зависимость этого вклада от того, в каком месте поверхностного слоя расположена частица. В реальных условиях на поверхности одновременно присутствует несколько сортов частиц, в том числе заряженные — избыток электронов в поверхностном слое металла и избыток положительных ионов в поверхностном слое электролита (случай отрицательного заряда электрода). Изменение потенциала электрода отражается на состоянии всех частиц.

Опыты показывают, однако, что адсорбция частицы, включающая образование ковалентной связи с электродом, меняет поверхностное натяжение значительно сильнее (на порядок), чем одновременно протекающая электростатическая адсорбция зарядов. Это делает ощутимым вклад указанного сорта частиц в поверхностное натяжение, так как именно их адсорбция в первую очередь определяет форму кривой эстанс—потенциал. Возможно также и полное выделение этого вклада, так как при одной и той же амплитуде изменения потенциала и, следовательно, при фиксированном изменении плотности заряда количество указанных частиц, поступающих на поверхность, можно регулировать частотой потенциала. Величина вклада зависит от состояния поверхности и, следовательно, от потенциала электрода при адсорбции одного и того же сорта частиц. Кроме того, вдоль оси потенциалов чередуются области адсорбции различных сортов частиц. Рассмотренный механизм изменения поверхностного натяжения с потенциалом — один из основных, но не единственный.

§ 1.5. ПРИМЕР ИНТЕРПРЕТАЦИИ ОСЦИЛЛОГРАММ

На рис. 1.14, а показаны кривые эстанс—потенциал платины в серной кислоте, полученные одновременно на частотах 2,6 и 22,5 кГц (они соответствуют осциллограммам рис. 1.1, а, приведенным к одному масштабу по вертикали). Выделена область потенциалов, в которой на платине адсорбируется водород. Поэтому все детали этих кривых связаны с особенностями адсорбции водорода [128].

Характер влияния частоты на величину эстанса оказывается неожиданным: участки сильной зависимости эстанса от частоты чередуются вдоль оси потенциалов с участками, где эстанс практически от частоты не зависит, причем два таких участка расположены внутри области адсорбции водорода. По мере сдвига потенциала в катодном направлении чередование участков происходит следующим образом: 1) от +0,40 до +0,20 в — участок независимости от частоты, обусловленный отсутствием водорода на поверхности платины (адсорбция водорода практически еще не началась); 2) от +0,20 до +0,08 в — участок сильной зависимости от частоты (начальная стадия адсорбции водорода); 3) от +0,08 до +0,04 в — участок независимости от частоты; 4) от +0,04 до -0,06 в — участок сильной зависимости от частоты, впадина на кривой 2,6 кГц и пик на кривой 22,5 кГц; 5) отрицательное — 0,06 в — участок независимости (точнее — слабой зависимости) от частоты (за начало отсчета выбран потенциал пика эстанса φ_p).

Для сравнения на рис. 1.14, б показаны известные кривые электрической емкости для аналогичной системы при различных частотах [138].

В противоположность эстансу емкость монотонно убывает с частотой при всех потенциалах области адсорбции водорода. В данных условиях емкость почти целиком обусловлена разрядом ионов водорода из электролита перед их адсорбцией на платине в виде атомов. Стадия разряда является замедленной [4] независимо от конечного состояния адсорбированного атома. При высоких частотах разряд отстает от изменения периодической компоненты потенциала, что и приводит к убыванию емкости с частотой.

В противоположность этому характер зависимости эстанса от частоты непосредственно связан с конечным состоянием адсорбированных атомов водорода. Он не имеет отношения к стадии разряда и к ее скорости, так как в методе эстанса амплитуда тока задана заранее и, следовательно, задано количество атомов водорода, уже поступивших на поверхность *после* разряда. Таким образом, участки зависимости и независимости эстанса от частоты выделяют на оси потенциалов области адсорбции с различными конечными состояниями атомов водорода.

Этот вполне определенный результат следует сразу из осциллограмм эстанс—потенциал, не требуя даже их количественной обработки. Другой вопрос — о том, каковы механизмы адсорбции на каждом из выделенных участков — требует специального исследования, которое проведено в главе 8. Здесь мы перечислим некоторые из полученных там сведений.

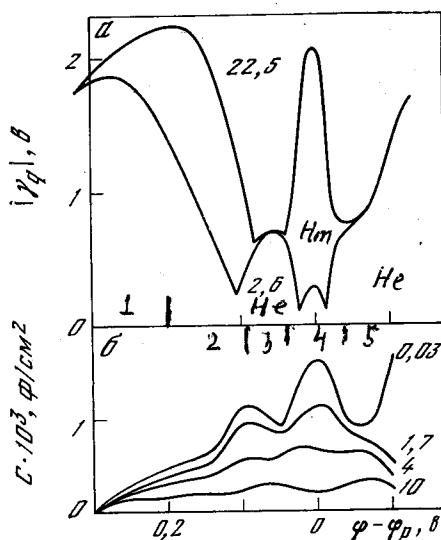


Рис. 1.14. Влияние частоты на зависимость эстанса (а) и емкости (б) от потенциала для платины в серной кислоте (числа на кривых — частота в кГц)

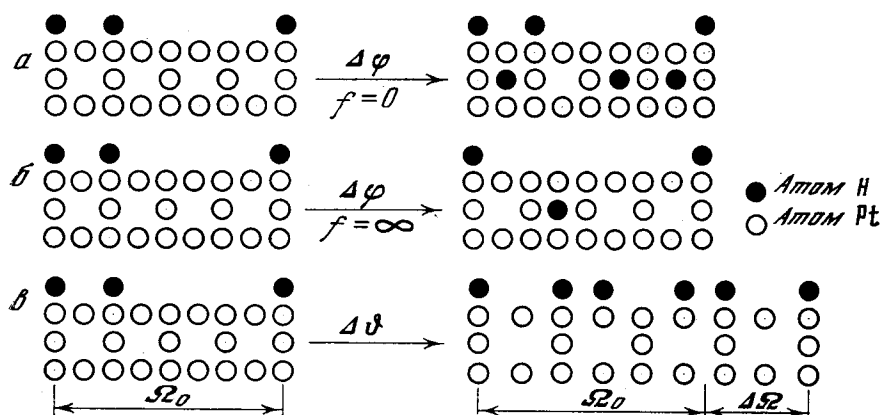


Рис. 1.15. Схемы эффектов, обнаруженных методом эстанса при адсорбции водорода на платине

а — эффект перерыва адсорбции; б — эффект внутреннего перехода; в — эффект увеличения поверхностной плотности адсорбированного водорода при упругом растяжении платины

Ранее было известно, что на платине водород может находиться в двух состояниях (обозначим их условно H_e и H_m), но границы областей адсорбции в эти состояния не были известны. Предполагалось, что вначале адсорбируется H_e , а потом H_m . Из данных эстанса следует, что на участках независимости эстанса от частоты адсорбируется H_e (3-й и 5-й участки), а в промежуточной области с сильной зависимостью эстанса от частоты адсорбируется H_m (4-й участок). На этом участке впадина эстанса при 2,6 кгц обусловлена перерывом в адсорбции H_e , а пик эстанса при 22,5 кгц обусловлен эффектом внутреннего перехода $H_e \rightleftharpoons H_m$ при изменении потенциала. Указанные эффекты пояснены на рис. 1.15.

Эффект перерыва адсорбции: по мере изменения потенциала в катодном направлении адсорбция внешнего водорода (H_e) прерывается адсорбцией внутреннего водорода (H_m), но возобновляется после того, как вакансии внутреннего водорода в значительной степени заполнены.

Эффект внутреннего перехода: дискретное изменение состояния адсорбированного водорода происходит при изменении потенциала. В чистом виде эффект наблюдается при высоких частотах, когда поступление водорода из электролита прекращено и суммарное количество адсорбированного водорода с потенциалом не меняется. Переход возможен при тех потенциалах, при которых вакансии и внешнего, и внутреннего водородов далеки от предельного заполнения.

Эффект увеличения плотности адсорбированного водорода при упругом растяжении платины: количество поверхностных атомов платины и количество адсорбированных атомов водорода на единицу площади меняются противоположным образом. При увеличении расстояния между поверхностными атомами платины среднее расстояние между атомами водорода уменьшается. Это указывает на то, что при удалении атомов платины друг от друга их сродство к внешнему атому водорода возрастает.

Первые два эффекта вызваны только изменением потенциала электрода, третий эффект вызван только упругой деформацией при постоянном потенциале. Таким образом, из одной и той же осциллограммы эстанс—потенциал могут быть с равным успехом получены сведения и о том, что происходит на электроде при упругой деформации, и о том, что происходит при изменении потенциала в условиях, когда деформации нет.

Двойственность осциллограмм эстанс—потенциал рассмотрена в следующей главе.

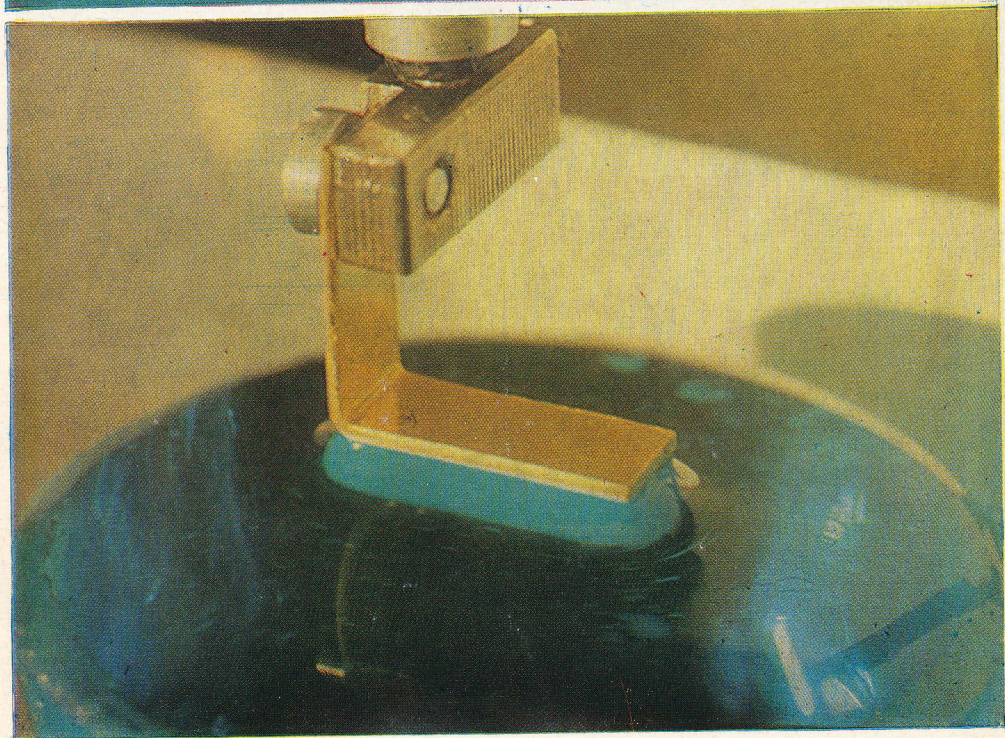
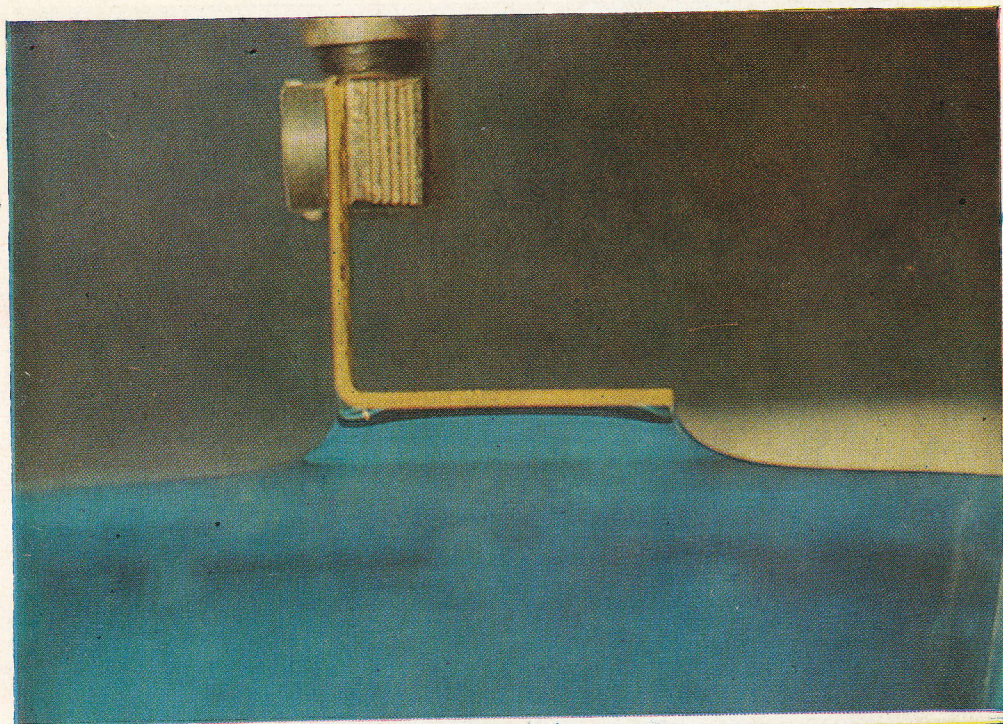


Рис. 1.10. Рабочее положение твердого электрода при регистрации колебаний его поверхностного натяжения

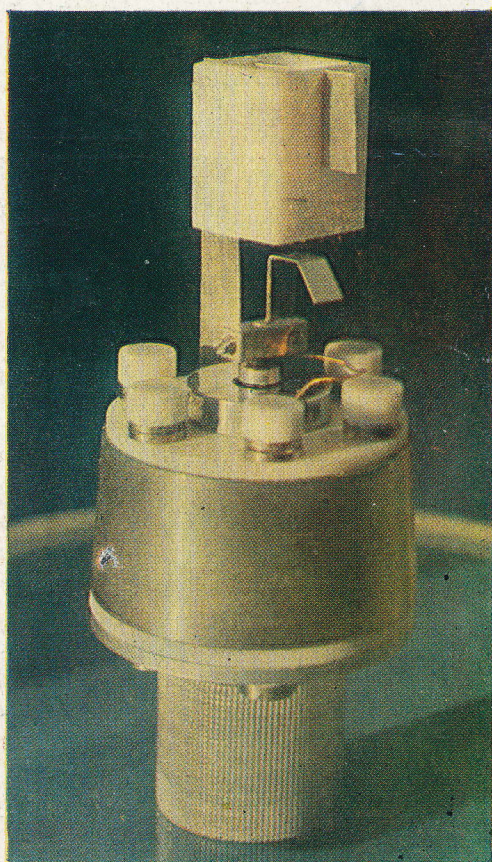
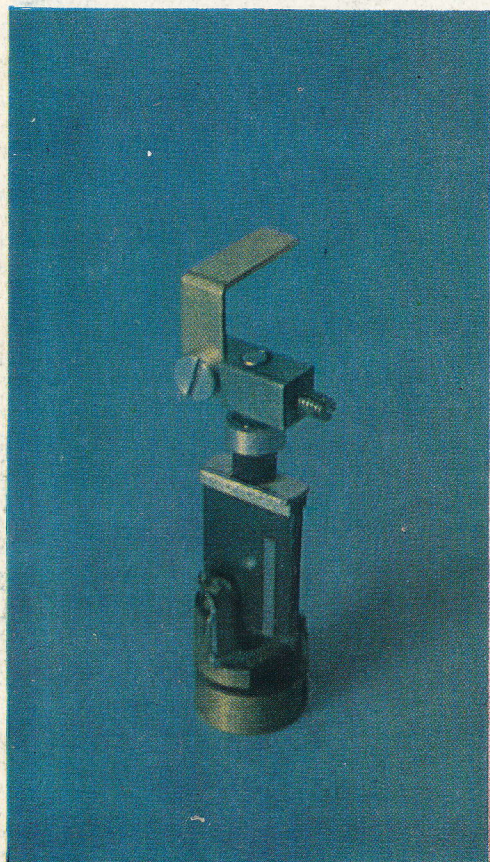
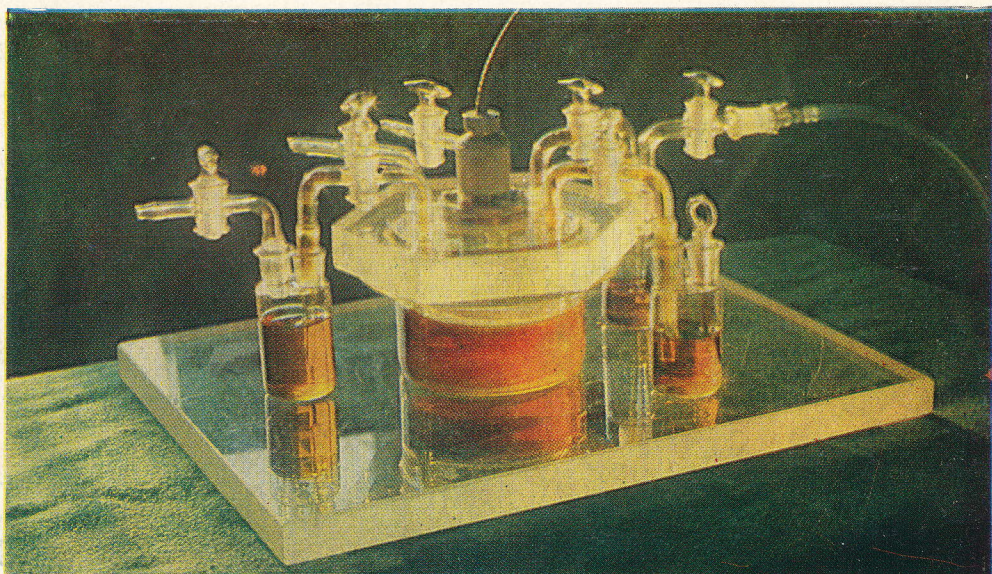


Рис. 1.11. Измерительный блок прибора для регистрации переменного поверхностного натяжения твердого электрода в жидком электролите
 общий вид; соединение электрода (золото) с пьезоэлементом; блок преобразования с несмачиваемой тефлоновой рамкой

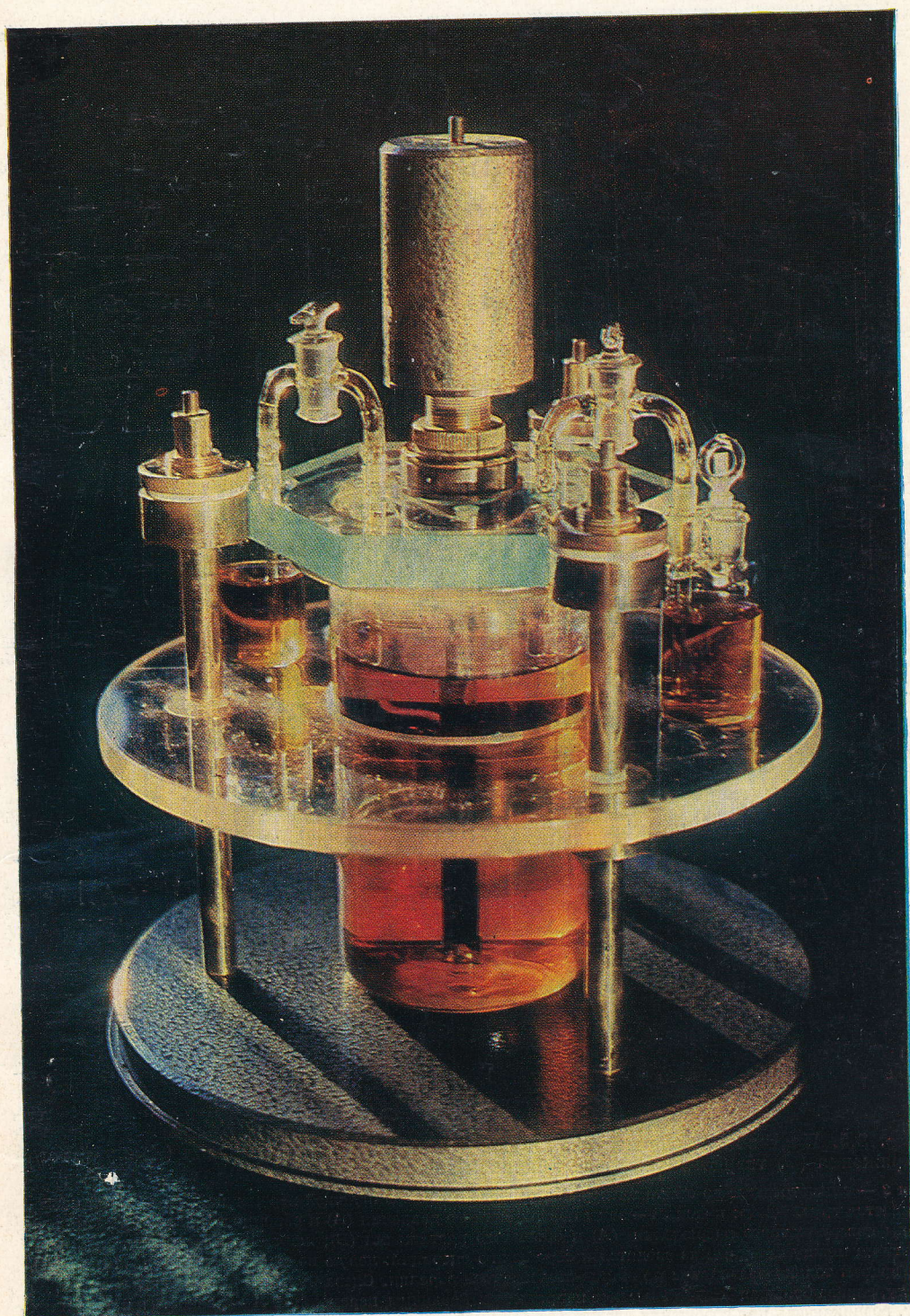


Рис. 2.4. Измерительный блок прибора для регистрации упругого заряжения твердого электрода в жидком электролите

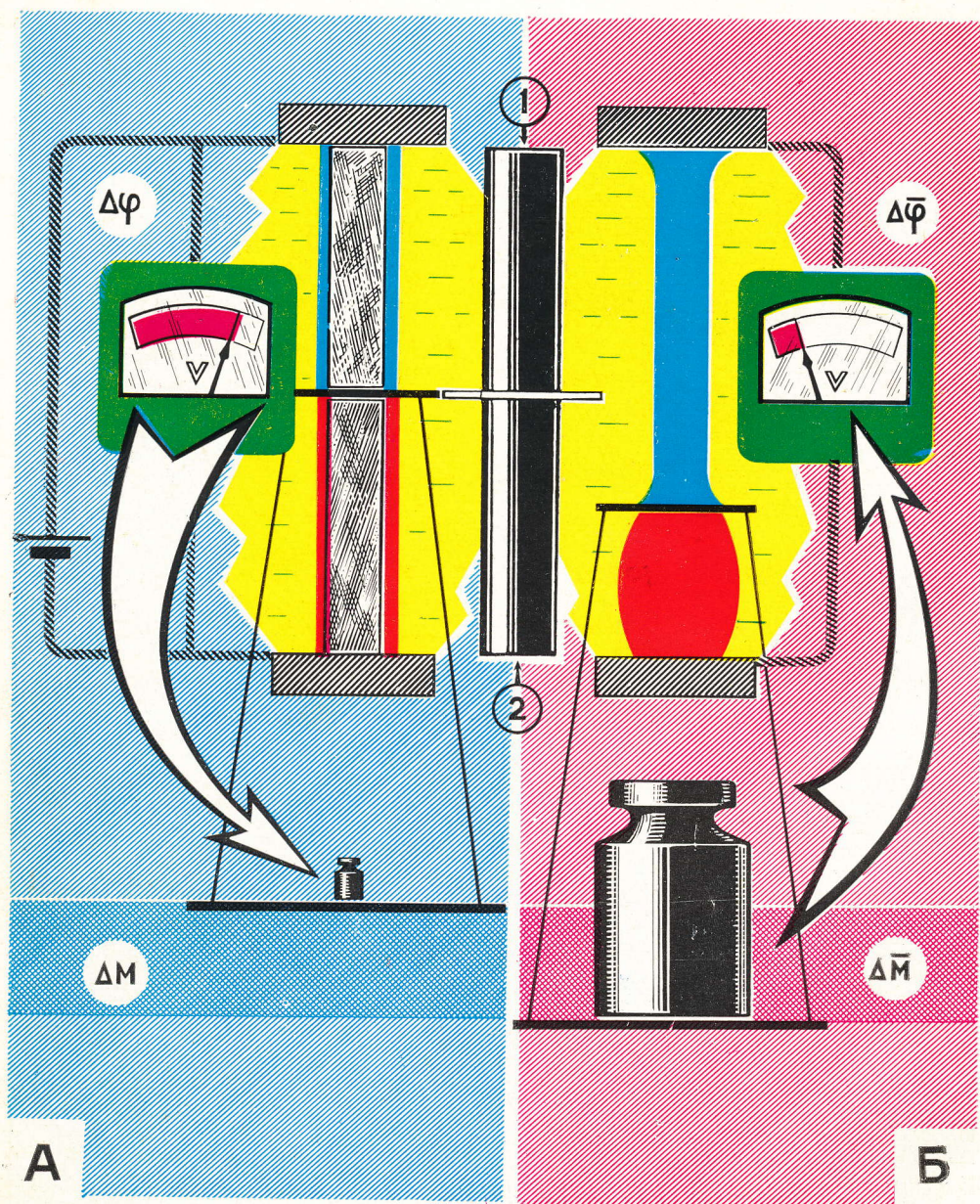


Рис. 2.5. Противопоставление двух методов — поверхностного натяжения (А) и упругого заряжения (В) твердого электрода в жидком электролите

1 и 2 — симметричные до опыта электроды, разделенные изолирующей перемычкой, на которой подвешивается груз. Цвета: красный — зоны поверхностного давления (А) и объемного сжатия (В); синий — зоны поверхностного разрежения (А) и объемного растяжения (В); желтый — электролит. Разница между методами не сводится к обращению операций: левую половину схемы нельзя получить из правой только разворотом причинно-следственной стрелки. Слева большое напряжение дает малую силу, справа большая сила дает малое напряжение. Различны переменные: А — разность в натяжениях $\Delta\varphi$, возникающая при сообщении электродам разности потенциалов $\Delta\varphi$, взвешивается с помощью груза ΔM , который возвращает перемычку в исходное положение; В упругая деформация площади электродов $\Delta\Omega$ грузом ΔM создает разность потенциалов $\Delta\varphi$ между электродами при сохранении заряда каждого из них постоянным

В описываемых ниже опытах поверхность твердого электрода увеличивается путем его упругой деформации. Если потенциал электрода поддерживается постоянным, то деформация приводит к изменению полного заряда электрода. Если же цепь разомкнута и полный заряд не может измениться, то меняется потенциал электрода относительно раствора [115—117].

Электрод в виде натянутой ленты фольги, погруженной в электролит, периодически упруго растягивается и укорачивается с амплитудой относительного удлинения порядка 10^{-4} и с определенной частотой, на которую настраивается измерительная аппаратура. В режиме постоянного заряда потенциал такого электрода колеблется с амплитудой порядка 1 мкв. При заданной амплитуде относительной деформации колебания потенциала не зависят от размера электрода.

Режим постоянного заряда достигается введением демпфирующего сопротивления в цепь электрода. Оно выбирается настолько большим, чтобы межфазный слой не успевал разрядиться за период деформации (постоянная времени разряда равна произведению емкости электрода на указанное сопротивление). Тогда для колебаний потенциала эта цепь ведет себя как разомкнутая, в то время как среднее значение потенциала электрода φ_m остается заданным извне. Измерения проводятся при разных значениях φ_m . Их результаты записываются осциллографически в координатах амплитуда потенциала $|\Delta\varphi|$ — средний потенциал φ_m (рис. 2.1, 2.2). Так как амплитуда колебаний площади электрода Ω в таком опыте постоянна вдоль всей кривой, то указанные координаты эквивалентны координатам $|\partial\varphi/\partial\Omega|$ — φ , где $\Delta\varphi = \Delta\Omega/\Omega$ — относительное изменение площади при упругой деформации. Существо описываемых опытов не в периодическом режиме — обнаруженное явление сохраняет смысл и в статических условиях, — а в том, что деформации обратимы и не выходят из упругой области.

Схема прибора и фотография его измерительного блока показаны на рис. 2.3 и 2.4 (см. цветную вклейку). Частота тока в обмотке электромагнита, растягивающего ленту, вдвое меньше частоты растяжения и измерения. Это и низкое сопротивление системы электрод—электролит обеспечивают практически полное отсутствие помех.

§ 2.1. ВЗАИМНО ОБРАТНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Осциллограммы рис. 2.2, а и 2.2, б настолько похожи, что их можно было бы принять за одну, если бы не разница в обозначениях. На одной осциллограмме — амплитуда колебаний потенциала φ при колебаниях относительной площади твердого электрода Ω , на другой — амплитуда колебаний поверхностного натяжения γ при колебаниях плотности заряда твердого электрода q , т. е. то явление, которое мы рассматривали в предыдущей главе. Смысл двух поставленных рядом осциллограмм сводится, таким образом,

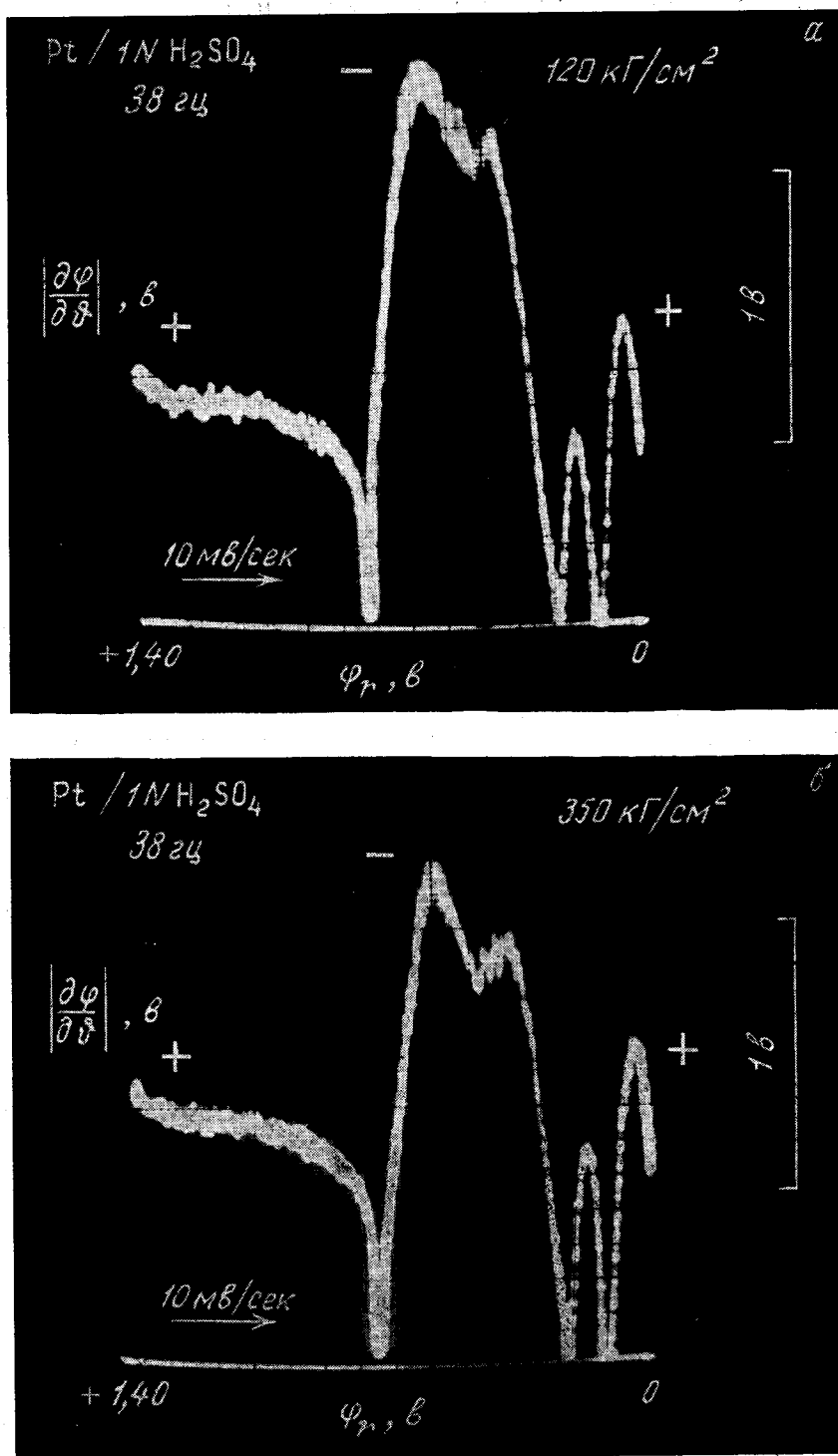


Рис. 2.1. Осциллограммы амплитуды потенциала при периодическом упругом растяжении твердого электрода

На оси абсцисс — средний потенциал электрода в шкале р.в.э.; электрод — лента платиновой фольги толщиной 10 мкм в 1 N H₂SO₄; 20° С; амплитуда растягивающего напряжения 20 кг/см²; частота 38 гц; увеличение постоянной составляющей напряжения от 120 кг/см² (а) до 350 кг/см² (б) влияет на форму центрального (двойнослойного) участка кривой

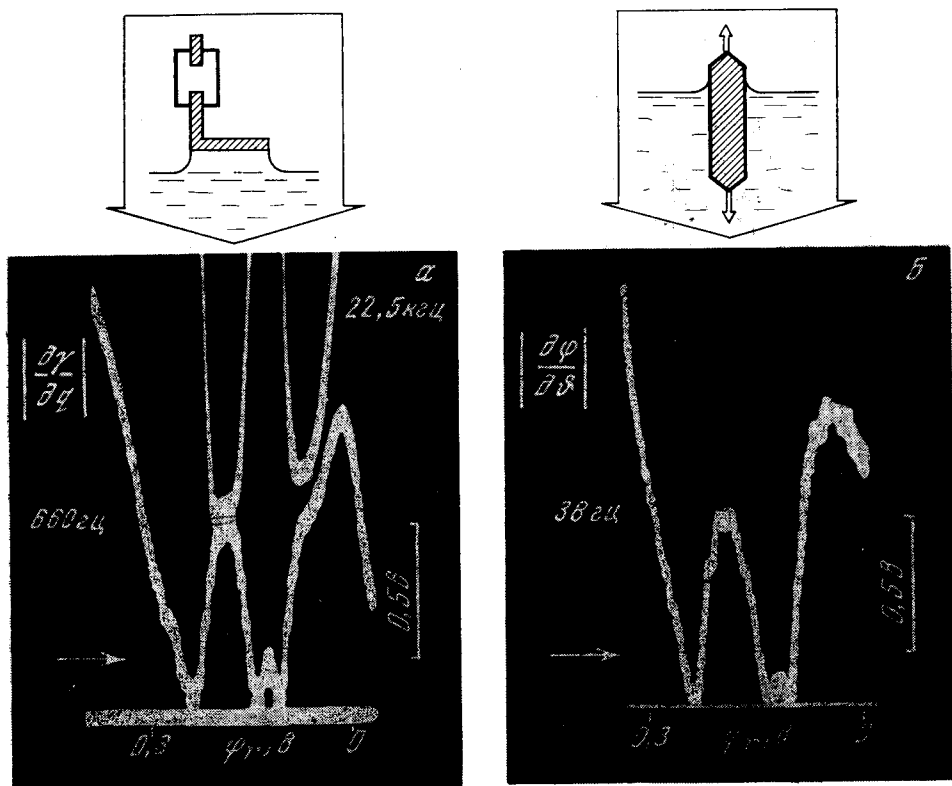


Рис. 2.2. Сравнение данных эстанса (а) и упругого заряжения межфазного слоя (б) для Pt в 1 N H₂SO₄

а — надменисковый электрод в виде пластины толщиной 0,35 мм, 660 гц (сверху — участки кривой, снятой той же разверткой потенциала на частоте 22,5 кГц); б — электрод в виде ленты фольги толщиной 10 мкм, 38 гц; потенциал указан в шкале р.в.э.; 20° С

к тому, что поверхностное натяжение так же меняется с зарядом, как потенциал с площадью:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \frac{\partial \phi}{\partial \theta}. \quad (2.1.1)$$

Термодинамика подтверждает это уравнение (глава 4; производная $\partial \phi / \partial \theta$ берется при постоянном полном заряде электрода). Его другая форма:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} = -q - \frac{\partial q}{\partial \theta}. \quad (2.1.2)$$

Из теории, таким образом, вытекает, что методы исследования поверхностного натяжения и упругого заряжения дадут одинаковые показания, если изменения в системе ограничены малыми приращениями и процессы обратимы. Если отступить от этих условий, то станет очевидным различие между обоими методами. Метод поверхностного натяжения не ограничен рамками малых приращений. Для метода упругого заряжения эти рамки — естественный предел. Чтобы изменить потенциал на 1 в, потребовалось бы удлинить электрод в 2—3 раза, тогда как даже у совершенных монокристаллов предел упругости достигается при растяжении на несколько сотых, после чего наступает разрыв.

Хотя допустимый интервал удлинений мал, величина $\partial \phi / \partial \theta$, совпадающая с эстансом, заметно меняется в нем. В опытах (рис. 2.1, а и 2.1, б) все усло-

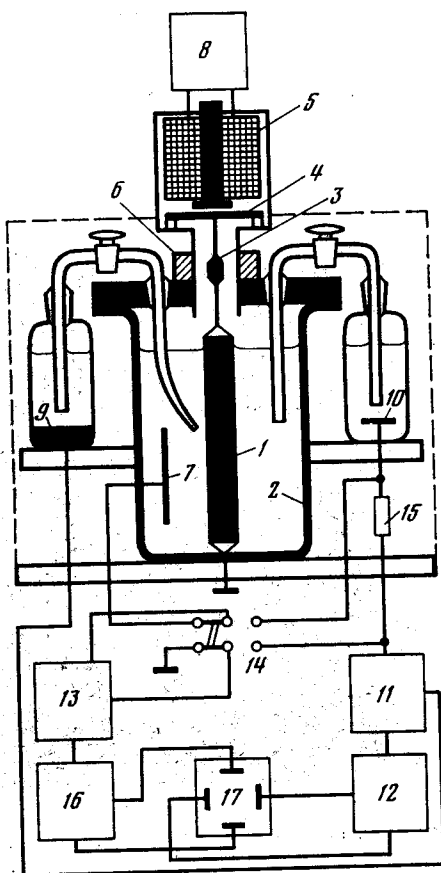


Рис. 2.3. Схема прибора для регистрации упругого заряджения

- 1 — электрод в виде натянутой ленты;
- 2 — сосуд;
- 3 — изолирующее звено;
- 4 — мембрана;
- 5 — электромагнит;
- 6 — микрометрический винт для предварительного растяжения электрода;
- 7 — зонд для приема колебаний потенциала;
- 8 — генератор переменного напряжения;
- 9 — электрод сравнения;
- 10 — вспомогательный электрод;
- 11 — избирательный потенциостат;
- 12 — генератор линейного напряжения для медленного изменения среднего потенциала со временем;
- 13 — избирательный усилитель;
- 14 — переключатель измерительной цепи на режимы постоянного заряда и постоянного потенциала;
- 15 — нагрузочное сопротивление;
- 16 — детектор;
- 17 — регистратор

вия одинаковы, кроме постоянной составляющей силы, с которой натянута лента фольги. За счет этого различны внутренние напряжения в ленте: 120 кг/см^2 (рис. 2.1, а) и 350 кг/см^2 (рис. 2.1, б). Сопоставление обеих осциллограмм показывает, что рост внутренних напряжений приводит к заметному снижению эстанса в центральной части кривой. Этой части соответствует область потенциалов, в которой на платине хемосорбирована вода. В области хемосорбированного кислорода (рис. 2.1, а, б, слева) заметного влияния напряжений на эстанс нет. В области адсорбированного водорода (справа) влияние напряжений мало.

Таким образом, здесь обнаружено влияние внутренних напряжений на переменную составляющую поверхностного натяжения. Происхождение этого эффекта рассматривается в § 4.3. Он может иметь ряд интересных приложений. С другой стороны, такие измерения позволяют экстраполировать результаты опытов к напряжениям, равным нулю, или учесть возможность влияния внутренних напряжений в тех случаях, когда нет гарантии, что они сняты предшествующей обработкой электрода. Из приведенных здесь данных следует, что на платине даже значительные напряжения не искажают результатов измерений эстанса в водородной и кислородной областях потенциала.

Из необратимых процессов, нарушающих соответствие между результатами измерений поверхностного натяжения и упругого заряджения, наиболее часто на практике встречается диффузионный фарадеевский ток, вызванный присутствием следов электрохимически активных веществ в растворе. Пе-

ремешивание, как известно, увеличивает этот ток. Если не принять специальных мер, он может исказить кривую упругого заряжения до неузнаваемости. Продольно деформируемая лента перемешивает раствор значительно слабее, чем поперечно вибрирующий надменисковый электрод. Этим и обусловлен здесь выбор ленты в качестве электрода для регистрации упругого заряжения.

Интересно, что указанный диффузионный ток совсем не влияет на результаты измерения переменного поверхностного натяжения (он на несколько порядков меньше заданной амплитуды тока заряжения). Это служит причиной расхождения и одновременно указывает на определенные преимущества метода поверхностного натяжения. Отсюда также видно, что совпадение данных поверхностного натяжения и упругого заряжения не предопределено заранее и что даже из расхождения этих данных можно сделать полезные выводы об исследуемом объекте.

Отмечая сходство между данными обоих методов, мы исходили из первых гармоник регистрируемых ими величин — натяжения и потенциала. На уровне высших гармоник оба метода дают разную информацию даже в обратимых системах (§ 11.6).

Схема, иллюстрирующая соотношение между рассмотренными взаимно обратными эффектами, показана на рис. 2.5. Ее смысл в том, что соотношение между переменным потенциалом и деформацией электрода различно у обоих эффектов.

После того как уравнение $\partial\gamma/\partial q = \partial\phi/\partial\theta$ было подсказано опытом, стало ясно, что оно должно вытекать из термодинамики. Однако до того как эффект упругого заряжения электрода был обнаружен, не было повода к тому, чтобы написать эти производные рядом. Кроме того, в термодинамике поверхностных явлений записать уравнение иной раз проще, чем выяснить смысл входящих туда величин. Примером служит простое уравнение Юнга для угла смачивания твердого тела жидкостью. Хотя оно было предложено в 1805 г., физический смысл его параметров до сих пор является предметом дискуссии (см. Введение).

Если бы опыта по упругому заряжению электрода не было (или не было бы по крайней мере достаточно ясной схемы этого опыта), то смысл уравнения $\partial\gamma/\partial q = \partial\phi/\partial\theta$ оставался бы неопределенным из-за величины θ . В случае твердого электрода относительное изменение площади границы раздела $\Delta\theta$ может быть достигнуто тремя совершенно различными путями: 1) упругой деформацией электрода в жидком электролите, 2) пластической деформацией, 3) натеканием электролита на поверхность электрода. Содержание производной $\partial\phi/\partial\theta$ в этих трех случаях различно, тогда как описанные в главе 1 опыты по измерению переменного поверхностного натяжения твердого электрода дают только одно значение производной $\partial\gamma/\partial q$.

Поэтому совпадение кривых $\partial\gamma/\partial q - \phi$ и $\partial\phi/\partial\theta - \phi$, которое сейчас выглядит вполне естественным, в первом опыте по упругому заряжению явилось неожиданностью.

§ 2.2. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОСТЬ И ТВЕРДЫЕ МЕТАЛЛЫ

Электрокапиллярность — изменение силы поверхностного натяжения на границе двух жидкостей при изменении скачка потенциала на границе. Впервые это явление наблюдалось по смещению мениска между ртутью и электролитом в коническом капилляре [2, 3].

В предыдущей главе был описан эффект изменения силы поверхностного натяжения на границе твердого металла с электролитом при изменении скачка потенциала на этой границе. Такому явлению название электрокапиллярность не подходит хотя бы потому, что твердые тела не втягиваются в капил-

ляр и не принимают форму мениска. Различия, однако, не только в способах измерения, но и в природе явления. Разобраться в этом помогает соответствие между изменением поверхностного натяжения и упругим заряджением.

При упругом растяжении твердого электрода площадь и свойства поверхности меняются одновременно. Поэтому, чтобы определить приращение полного заряда электрода, нужно учесть не только изменение площади, но и изменение плотности заряда. Так, в уравнении, описывающем это явление, появляется дополнительный член, которого нет в уравнении электрокапиллярности, $\partial q / \partial \Phi$. У ртути он пропадает именно потому, что, сколько бы она ни разливалась, ее физические характеристики не меняются.

Оказывается, что на таких электродах, как свинец, висмут и некоторые другие в определенных условиях, влияние упругой деформации на плотность заряда электрода незначительно — нули останса близки к потенциалам нулевого заряда, найденным другими методами. Влияние упругой деформации становится существенным при появлении на электроде слоя прочно адсорбированных диполей. При растяжении электрода диполи деформируются, и это приводит к дополнительному изменению скачка потенциала на границе фаз, который при фиксированном потенциале электрода компенсируется притоком заряда на электрод.

До сих пор мы рассматривали поликристаллические образцы, у которых поверхностное натяжение одинаково во всех направлениях и соответственно изменение потенциала при упругом растяжении электрода зависит только от приращения площади, но не от характера деформации. У монокристаллов поверхностное натяжение описывается тензором γ_{11} , γ_{12} , γ_{21} , γ_{22} , где γ_{11} и γ_{22} — нормальные натяжения в двух определенных взаимно перпендикулярных направлениях; $\gamma_{12} = \gamma_{21}$ — касательные натяжения. В случае поликристаллического тела $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma$ и $\gamma_{12} = \gamma_{21} = 0$. У монокристаллов с низкой степенью симметрии компоненты γ_{12} и γ_{21} отличны от нуля. Это значит, что при изменении потенциала прямоугольного электрода произойдет не только изменение длин его сторон (влияние γ_{11} и γ_{22}), но и перекося (влияние γ_{12} и γ_{21}). В отношении обратного эффекта мы приходим к выводу, что перекося такого электрода без изменения его площади должен привести к изменению потенциала. Оно характеризуется величиной $\partial \Phi / \partial \omega$, где ω — угол поворота при деформации кручения.

В общей записи соотношения между взаимно обратными эффектами на анизотропной поверхности имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial q} = \frac{\partial \Phi}{\partial \Phi_{ik}}, \quad (2.2.1)$$

$$\frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial \Phi} = -\delta_{ik} q - \frac{\partial q}{\partial \Phi_{ik}}. \quad (2.2.2)$$

Здесь γ_{ik} и Φ_{ik} — соответствующие друг другу компоненты тензоров поверхностного натяжения и упругой деформации поверхности; $\delta_{ii} = 1$; $\delta_{ik} = 0$, $\Phi_{ik} = \omega$ при $i \neq k$ (см. Приложение 3).

§ 2.3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОДА

Поверхностное натяжение твердого тела принципиально отличается от работы образования поверхности σ . На это различие сто лет назад указал Гиббс [1], однако до сих пор оно не получило экспериментального подтверждения из-за отсутствия данных о поверхностном натяжении твердых тел. Результаты настоящей работы позволяют провести такое сопоставление на уровне производных этих величин по потенциалу [121, 134].

Рис. 2.6. Различие между поверхностным натяжением γ и обратимой работой образования единицы поверхности σ твердого электрода на уровне производных этих величин по потенциалу ϕ для Pt в 1N H_2SO_4

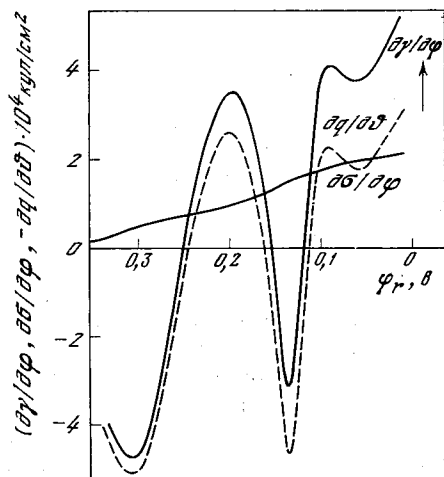
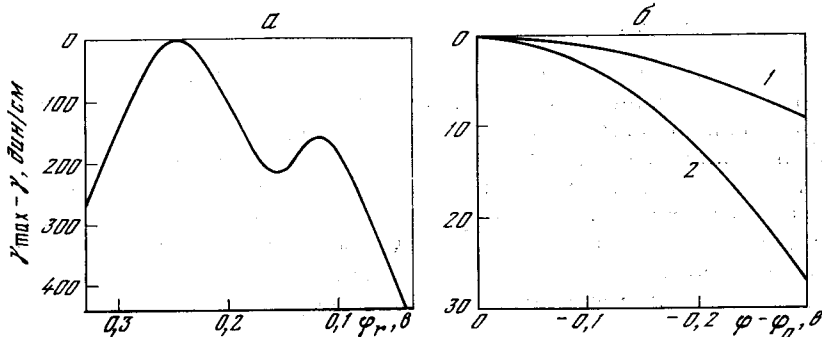


Рис. 2.7. Зависимость поверхностного натяжения твердого электрода γ от потенциала ϕ

а — Pt в 1 N H_2SO_4 ;
б — Pb (1) и Cd (2) в 0,01 N NaF;
 ϕ_0 — потенциал нулевого заряда



На рис. 2.6 показаны зависимости $d\gamma/d\phi$ и $d\sigma/d\phi$ от потенциала ϕ для платины в 1 N H_2SO_4 ; $d\gamma/d\phi$ измерено методом эстанса; $d\sigma/d\phi$, согласно уравнению Липпмана, равно полному заряду платинового электрода q , зависимость которого от потенциала была впервые измерена в работах Фрумкина и его сотрудников [4]. Различие между обеими величинами значительно: $d\sigma/d\phi$ как заряд меняется с потенциалом монотонно, тогда как $d\gamma/d\phi$ трижды проходит через нуль в водородной области потенциалов.

Отсюда следует одна из особенностей кривых эстанс—потенциал: существование у них рельефа, которого не может быть у зависимости заряд—потенциал в условиях, близких к идеальной поляризуемости электрода. Даже интегральная зависимость поверхностного натяжения твердого электрода от потенциала может иметь несколько максимумов. В случае платины (рис. 2.7) таких максимумов два: при +0,1 и +0,2 в (р.в.э.); приведенная зависимость γ — ϕ получена интегрированием зависимости $d\gamma/d\phi$ — ϕ , показанной на рис. 2.6.

Вычитая уравнение Липпмана

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \phi} = -q \quad (2.3.1)$$

из уравнения (2.1.2)

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} = -q - \frac{\partial q}{\partial \phi}, \quad (2.3.2)$$

получим

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} - \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = - \frac{\partial q}{\partial \varphi} \quad (2.3.3)$$

— изменение плотности заряда в результате упругой деформации электрода при постоянном потенциале. Зависимость величины $\partial q / \partial \varphi$ от потенциала показана на рис. 2.6 пунктиром. Вблизи 0 и +0,2 в упругое растяжение пластины сопровождается притоком отрицательного заряда на поверхность электрода и увеличением плотности заряда по абсолютной величине. Вблизи +0,13 в эффект обратен по знаку — упругое растяжение приводит к уменьшению абсолютной величины плотности заряда. Из этих данных видно, что член $\partial q / \partial \varphi$ в уравнении (2.3.2) преобладает над членом q и в основном определяет зависимость γ от φ .

Таким образом, экспериментальные данные метода эстанса доказывают различие между поверхностным натяжением твердого тела и обратимой работой образования единицы его поверхности. Они также показывают, что это различие существует в области электрокапиллярных явлений. Последнее упускалось из вида до настоящей работы.

§ 2.4. НАТЯЖЕНИЯ И ПЛОЩАДИ

Поверхность металла не всегда удается выровнять перед опытом. Основной параметр неровной поверхности — фактор шероховатости. Это — отношение площади поверхности к площади под поверхностью, или площади шероховатой грани пластины к площади противоположной ровной грани, $\alpha = \Omega / \Omega_0$. С ним нужно считаться во многих опытах, чаще всего как с мерой искажения результатов. Ему, например, пропорциональна емкость электрода. На металлах, не прошедших специальной обработки, фактор шероховатости может достигать 2—3 даже у изделий, гладких на ощупь. Это значит, что неучет шероховатости может внести в измерение емкости ошибку 100—200%.

Для каждого конкретного электрода показания методов упругого зарядения и поверхностного натяжения должны совпадать независимо от того, ровная или шероховатая поверхность у электрода. Помимо возможности точных количественных сопоставлений на шероховатой поверхности отсюда следует еще один важный вывод. Пусть даны две пластины из одного металла. Одна с ровной поверхностью, другая — с холмистой, причем неровности настолько крупнее атомов, что свойства поверхностного слоя обеих пластин

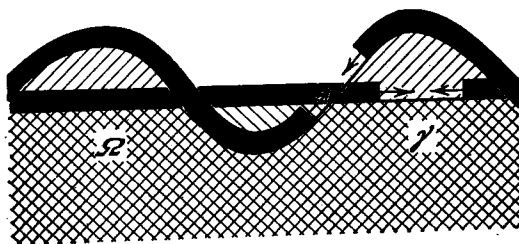


Рис. 2.8. Шероховатая поверхность и усредняющая ее плоскость
 Ω — площади; γ — натяжения

одни и те же. При одинаковом увеличении поверхностного натяжения размеры обеих пластин сокращаются, но по-разному. Для анализа экспериментальных данных необходимо знать, насколько волнистая поверхность ослабляет действие поверхностного натяжения. Иными словами, каким натяжением γ_0 , направленным по плоскости, усредняющей шероховатую грань (рис. 2.8), можно без ущерба для размеров шероховатой пластины заменить поверхностное натяжение γ , направленное вдоль неровностей.

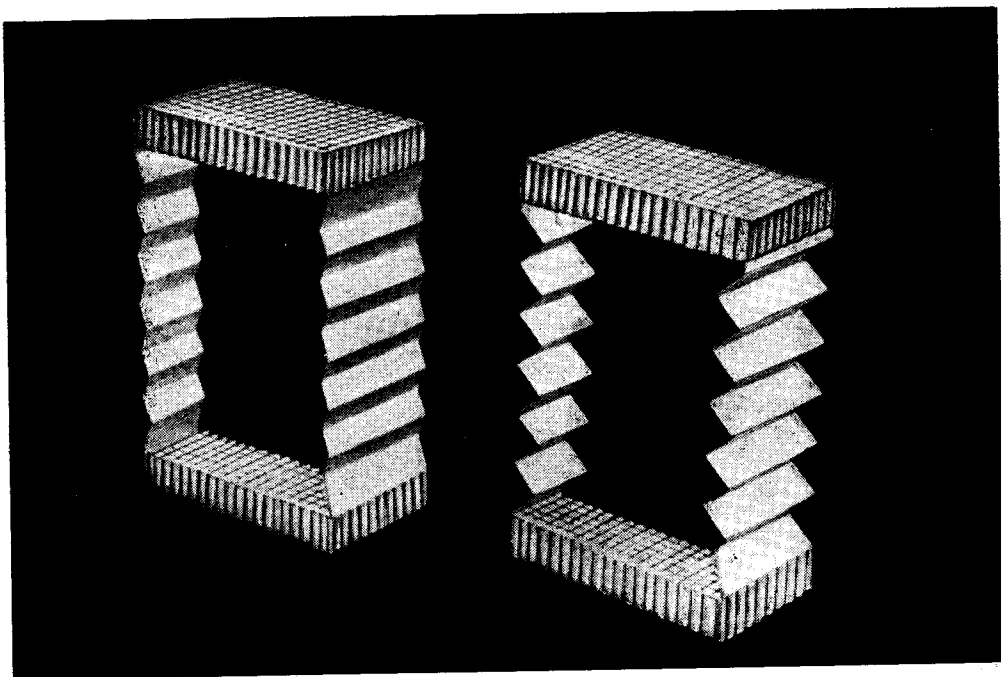


Рис. 2.9. Увеличивается ли поверхность упругой ленты при растяжении? Не всегда. Шероховатость в виде ребер поперек ленты дает необычный результат. Если крутизна склонов ребер мала (модель слева), то поверхность увеличивается. Однако при значительной крутизне (модель справа) поверхность ленты, растягиваемой за концы, наоборот, уменьшается. Эффекты упругого заряжения и поверхностного натяжения воспринимаются при этом с обратными знаками

Равенство показаний обоих методов позволяет связать натяжения неровной поверхности и усредняющей ее плоской поверхности с площадями этих поверхностей. А именно приращения натяжений γ_0 и γ относятся, как приращения площадей Ω и Ω_0 при упругой деформации. Отношение

$$\beta = \Delta\Omega/\Delta\Omega_0 = \Delta\gamma_0/\Delta\gamma \quad (2.4.1)$$

мы называем дифференциальным фактором шероховатости, или диффактором. Сведение вопроса о натяжениях на шероховатой поверхности к вопросу о площадях важно потому, что приращения площадей легче поддаются расчету, чем приращения натяжений. Это использовано в главе 9.

Таким образом, в противоположность тому, что было в случае емкости, для упругого заряжения и поверхностного натяжения важно не отношение площадей α , а отношение их приращений β . Это дает надежду избежать сильного влияния фактора шероховатости на результаты этих методов. Все зависит от того, как β связано с α , т. е. в какой степени различие между площадями передается приращениям площадей.

Рассмотрим модель шероховатой поверхности с неровностями в виде параллельных ребер симметричного треугольного сечения. Пусть упругая пластина с одинаково направленными ребрами на внешней поверхности и свободная с боков растягивается один раз вдоль ребер, другой раз — поперек. В первом случае β остается равным фактору шероховатости α . Во втором случае β быстро убывает с ростом α , становится отрицательным, и тогда растяжение не увеличивает поверхность, а — как это ни странно — сокращает ее (рис. 2.9).

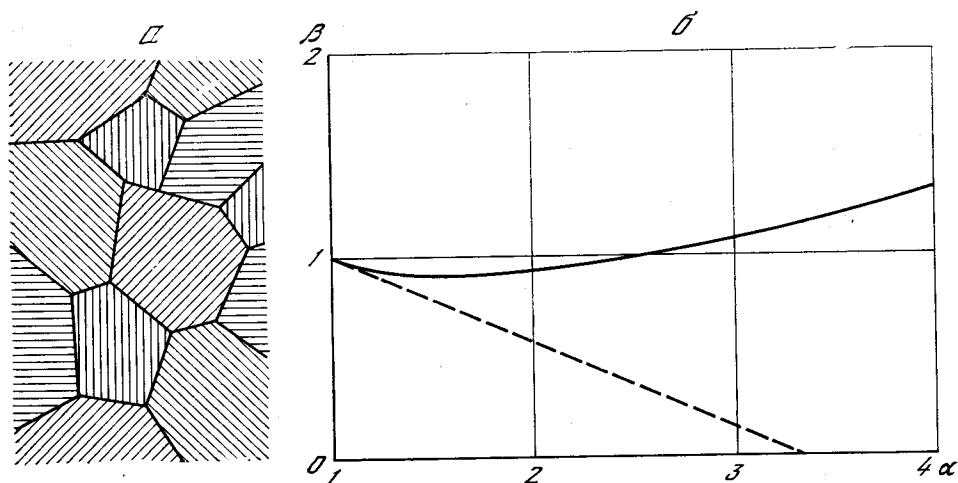


Рис. 2.10. Модель изотропной шероховатой поверхности (а) и зависимость диффактора β от фактора шероховатости α для значения коэффициента Пуассона 0,44 (б)

Для изотропно шероховатой поверхности, составленной из участков со случайным направлением ребер, наблюдается нечто среднее: сначала β убывает с ростом α , но затем, пройдя через слабый минимум, начинает возрастать и при некотором α вновь проходит через значение $\beta = 1$, которому соответствует равенство приращений гладкой и шероховатой поверхностей (рис. 2.10).

Точная зависимость β от α , полученная для такой поверхности в главе 9, имеет вид:

$$\beta = \frac{1}{2}[(1 - \nu)\alpha + (1 + \nu)\alpha^{-1}], \quad (2.4.2)$$

где ν — коэффициент Пуассона материала, из которого сделана пластина. Например, у свинца ($\nu = 0,44$) на такой поверхности отклонение β от 1 не превосходит 11% в области значений α от 1 до 3. В этих условиях при регистрации приращений поверхностного натяжения и заряда, вызванных приращением соответственно потенциала и площади, замена ровного электрода шероховатым не изменит значительно масштаба осциллограмм.

§ 2.5. ВЕСОВОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПРИ СМАЧИВАНИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Положительная роль, которую эффект упругого заряджения играет при исследовании поверхностного натяжения твердых электродов, наводит на мысль найти эффект, обратный влиянию потенциала на краевой угол смачивания твердых электродов. Ниже мы изложим подход к проблеме смачивания, основанный на связи между прямым и обратным эффектами.

Рассмотрим твердый электрод произвольной формы, частично погруженный в жидкий раствор электролита (рис. 2.11). Пусть z — координата электрода по вертикали (глубина погружения, отсчитываемая от горизонтального уровня жидкости); \mathcal{P} — вес частично погруженного электрода при фиксированном z (сила, испытываемая предметом, на котором подвешен электрод); Q — полный заряд электрода; ϕ — потенциал электрода относительно электрода сравнения, находящегося в том же электролите. Если остальные параметры системы поддерживаются постоянными и процессы, протекающие

в ней, обратимы, полный дифференциал ее свободной энергии F составляет

$$dF = -\mathcal{P}dz + \varphi dQ. \quad (2.5.1)$$

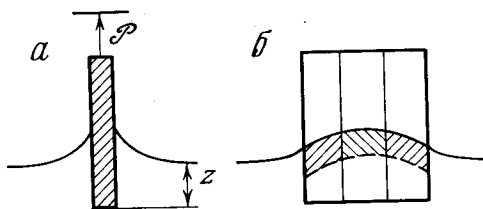
Отсюда получаем основные уравнения [139]:

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial Q} = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad (2.5.2)$$

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \varphi} = \frac{\partial Q}{\partial z} \quad (2.5.3)$$

— изменение веса частично погруженного электрода при изменении потенциала соответствует изменению заряда электрода при погружении.

Рис. 2.11. Полупогруженный электрод в виде прямоугольной пластины



Дальнейший анализ проведем применительно к вертикальному электроду произвольного сечения. Последнее означает, что поверхность электрода является цилиндрической, с вертикальной образующей и с направляющей произвольной формы (например, вертикальная прямоугольная пластина). Ватерлиния электрода представляет собой контур сечения электрода горизонтальной плоскостью на уровне раствора вдали от мениска. Граница смачивания не совпадает с ватерлинией и не является в общем случае плоской кривой. Например, у краев пластины мениск ниже, чем в ее центральной части (рис. 2.11, б).

Введем обозначения: s — длина ватерлинии и, что то же, периметр поперечного сечения электрода; q_i и q_n — плотности заряда соответственно погруженной и непогруженной частей электрода. Если электрод не гладкий, то q_i и q_n следует заменить в последующих формулах на αq_i и αq_n , где α — фактор шероховатости. Полный заряд электрода

$$Q = s [z q_i + (H - z) q_n] + \text{const}, \quad (2.5.4)$$

где H — высота электрода. Плотности q_i и q_n от z не зависят. Поэтому

$$\frac{1}{s} \frac{\partial Q}{\partial z} = q_i - q_n. \quad (2.5.5)$$

Деля (2.5.3) на s и подставляя туда (2.5.5), приходим к уравнению смачивания твердых электродов:

$$\frac{1}{s} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \varphi} = q_i - q_n. \quad (2.5.6)$$

Это уравнение является основным в приложениях. Оно позволяет определить $q_i - q_n$ непосредственно из зависимости веса электрода от потенциала. При этом не накладывается никаких ограничений на форму сечения электрода и форму мениска. Допустимы: неровность линии смачивания, например спад мениска у краев пластины; наличие пленки жидкости в виде переходной полосы между смоченной и несмоченной частями поверхности. Действительно, форма линии смачивания и ширина переходной полосы не меняются при погружении и потому не дают вклада в производную $\partial Q / \partial z$.

Аналогично может быть получено уравнение

$$\frac{1}{s} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mu} = \Gamma_i - \Gamma_n, \quad (2.5.7)$$

где μ — химический потенциал адсорбирующегося вещества; Γ_i и Γ_n — относительные поверхностные избытки этого вещества соответственно на погруженной и непогруженной частях электрода. Относительность связана с одновременной адсорбцией молекул растворителя из жидкости и пара.

В условиях, когда q_n не зависит от ϕ , дифференцирование уравнения (2.5.6) дает:

$$\frac{1}{s} \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial \phi^2} = C, \quad (2.5.8)$$

где $C = \partial q_i / \partial \phi$ — дифференциальная емкость электрода. Экстремум веса

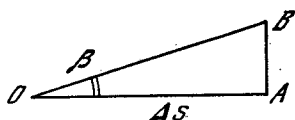


Рис. 2.12. Отрезки ватерлинии и линии смачивания

\mathcal{P} достигается при $q_i = q_n$. Он является минимумом, так как всегда $C > 0$. В общем случае минимум веса \mathcal{P} не совпадает с точкой нулевого заряда $q_i = 0$, однако в частных случаях такое совпадение возможно: при $q_n = 0$.

Объем мениска отсчитывается от уровня жидкости. При смачиваемости вес мениска положителен, при несмачиваемости — отрицателен. Сила, равная весу мениска, приложена к электроду по линии смачивания. Спроектируем малый отрезок этой линии на ватерлинию. Отношение соответствующей доли веса мениска к длине проекции будем называть весовым натяжением \mathcal{C} (рис. 2.12). Весовое натяжение одинаково во всех точках ватерлинии при любой ее форме. Для ватерлинии в виде окружности это очевидно. Для общего случая это показано в конце параграфа. Таким образом, вес мениска равен $s\mathcal{C}$ и

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \phi} = \frac{1}{s} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \phi}. \quad (2.5.9)$$

Отсюда и из (2.5.6), (2.5.7) следуют уравнения:

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \phi} = q_i - q_n, \quad (2.5.10)$$

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \mu} = \Gamma_i - \Gamma_n. \quad (2.5.11)$$

Из уравнений (2.5.6), (2.5.8) вытекают формулы, относящиеся к частным видам электродов. Пусть, например, электрод представляет собой тонкий слой металла, нанесенный на внутреннюю поверхность капилляра с радиусом a , и в капилляр из основной массы раствора втянут столб жидкости высотой h с плотностью ρ . Тогда $s = 2\pi a$ и с точностью до постоянных $\mathcal{P} = \pi a^2 h \rho$ (вес столба жидкости в капилляре). Уравнение (2.5.8) сразу же дает результат:

$$\frac{\rho a}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial \phi^2} = C, \quad (2.5.12)$$

который совпадает с формулой, ранее полученной Бонмэ путем дифференцирования уравнения Юнга и рассмотрения геометрии мениска в капилляре [64]. Измерение высоты подъема жидкости оптическим методом (просвечи-

вание рентгеновскими лучами [64]) сопряжено с погрешностью, сравнимой с радиусом капилляра.

Однако, как следует из общего уравнения (2.5.6), нет необходимости рассматривать геометрию мениска, производить расчеты отдельно для каждой формы электрода и измерять присущий только данному электроду параметр. Достаточно измерить влияние потенциала на общий для всех электродов параметр — вес. Это значительно упрощает эксперимент, повышает его точность и чувствительность.

Действительно, становится возможным использовать электроды простой формы, например узкие пластины с искривленной линией смачивания. Не нужен доступ к электроду для оптических измерений, благодаря чему облегчается герметизация и уменьшаются габариты электролитической ячейки. Вес электрода однозначен, тогда как результаты оптических измерений зависят от выбора контролируемой точки мениска. Точность оптических измерений снижается при уменьшении краевого угла. Изменение веса электрода может быть зарегистрировано с чувствительностью, на несколько порядков лучшей, чем изменение координаты мениска. Наконец, вес более удобен для автоматической регистрации в нестационарных условиях.

Рассмотрим теперь связь между весовым натяжением \mathcal{E} и краевым углом θ . На определенных участках поверхности образца линия смачивания направлена под некоторым углом β к горизонту (рис. 2.12). Пусть Δs — длина достаточно малого отрезка ватерлинии (OA). Тогда длина соответствующего отрезка линии смачивания (OB) равна $\Delta s / \cos \beta$. По определению \mathcal{E} , тяжесть мениска на выбранном отрезке ватерлинии составляет $\mathcal{E} \Delta s$. Она удерживается поверхностным натяжением жидкости σ_0 , которое под углом θ к поверхности образца действует на линию смачивания. Таким образом, к указанному выше отрезку линии смачивания приложена сила $f = \sigma_0 \Delta s / \cos \beta$. Проекция этой силы на вертикальную ось, $f \cos \theta \cos \beta$, равна тяжести мениска $\mathcal{E} \Delta s$. Отсюда

$$\mathcal{E} = \sigma_0 \cos \theta, \quad (2.5.13)$$

т. е. весовое натяжение не зависит от угла β и, следовательно, одинаково во всех точках ватерлинии независимо от ее формы. Это свойство весового натяжения может быть получено также термодинамически на основании того, что при рассечении электрода на изолированные вертикальные полосы равной ширины (см. рис. 2.11) к каждой из таких полос применимо уравнение (2.5.3), а также на основании того, что при погружении электрода одинаковы смачиваемые площади этих полос (заштрихованы на рис. 2.11, б).

Так как полный вес мениска $s\mathcal{E}$ известен из опыта (рис. 2.13), то формула (2.5.13) дает возможность определить θ .

Из уравнений (2.5.10) и (2.5.13) следует:

$$q_i - q_n = -\sigma_0 \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial \varphi_i}, \quad (2.5.14)$$

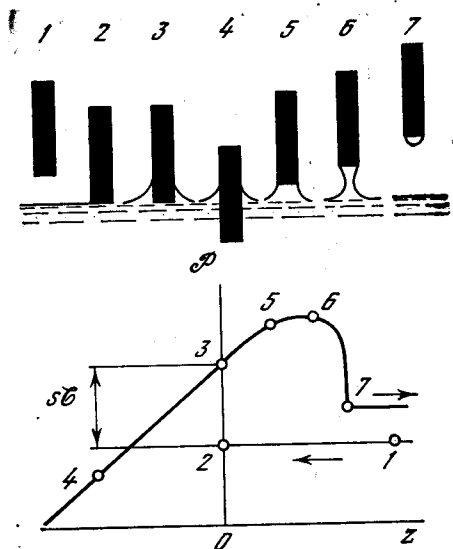


Рис. 2.13. Зависимость веса электрода \mathcal{P} от погружения (точкам с номерами соответствуют показанные вверху положения электрода относительно уровня электролита)

Зависимость веса электрода от потенциала может быть использована также в случае границы двух несмешивающихся жидкостей, пересекаемой поверхностью электрода.

Из вывода уравнений (2.5.6) и (2.5.10) видно, что они применимы и к изотропным, и к анизотропным поверхностям. Плотности заряда в правой части уравнения (2.5.10) не зависят от ориентации анизотропной поверхности при погружении. Поэтому и левая часть уравнения (2.5.10) — скаляр. Отсюда следует, что величина \mathcal{E} характеризует работу смачивания, но не имеет отношения к поверхностному натяжению твердого тела, так как натяжение — тензор и зависит от ориентации анизотропной поверхности. Скалярны и не могут быть отождествлены с направленными силами также величины, входящие в уравнение Юнга (см. Введение, \mathcal{E} соответствует разности $\sigma_1 - \sigma_2$). Наоборот, благодаря члену $\partial q / \partial \theta$, зависящему от направления деформации, уравнение (2.1.2) определяет тензор — поверхностное натяжение γ .

Полученная в настоящем параграфе непосредственная термодинамическая связь между потенциалом и весом частично погруженного электрода произвольного сечения может быть применена для исследования поверхности проводящих твердых тел. Мы не остановились на использовании веса мениска для измерения поверхностного натяжения жидкости; этот вопрос подробно освещен в литературе [439a].

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ
НА ГРАНИЦЕ ФАЗ

Метод эстанса беден побочными эффектами. Наиболее значительным из них является выделение тепла при прохождении тока через границу фаз. Обычно это тепло пренебрежимо мало и не оказывает никаких помех регистрации поверхностного натяжения. В изолированном виде выделение тепла на границе фаз используется в настоящей работе для моделирования колебаний поверхностного натяжения твердого тела. Это дает быстрый и точный способ калибровки приборов в единицах поверхностного натяжения.

Нельзя также пренебречь сведениями, которые могут быть получены путем измерения этого эффекта в нестационарных условиях. Есть процессы, которые не могут быть стационарными, например адсорбция при изменении скачка потенциала на границе фаз. Про тепло, освобождающееся в таком процессе, ничего не было известно. Хотя оно связано с прохождением тока, но это не эффект Пельтье, так как состояние границы раздела меняется в результате этого процесса. Заряды не проходят через границу, а скапливаются на ней вместе с адсорбированными частицами. Термодинамически это тепло связано с изменением энтропии системы при адсорбции. Даже при хемосорбции, управляемой потенциалом, указанное тепло по порядку величины оказывается значительно меньше, чем тепло Пельтье электрохимической реакции между компонентами, которые остаются в объеме фаз.

Нестационарные условия важны также при исследовании тепла реакций, так как они позволили бы найти выделение тепла в отдельных стадиях реакции, протекающих с разной скоростью. В числе других необратимых поверхностных явлений представляют интерес потери энергии на сопротивлении перехода, выражающиеся в тепловых колебаниях на частоте, вдвое большей частоты переменного тока через границу раздела фаз.

§ 3.1. ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕПЛА НА ЭЛЕКТРОДЕ

Тепло, освобождающееся при прохождении тока через границу электрод — электролит, может быть измерено калориметром в случае стационарной окислительно-восстановительной реакции на электроде [140], а также с помощью термосопротивления, расположенного рядом с электродом [141]. Ниже излагается метод [110, 118, 126], который позволяет непосредственно измерить тепло, выделяющееся на электроде при кратковременных нестационарных процессах, каким, например, является адсорбция при изменении потенциала электрода. Рассмотрим вначале случай, когда переменный ток расходуется практически только на окислительно-восстановительную реакцию. В этих условиях состояние межфазного слоя не меняется и колебания поверхностного натяжения исключены.

В описываемом методе через границу твердый электрод — электролит с необходимой частотой пропускается переменный ток, и на той же частоте регистрируются механические колебания электрода, вызванные периодической составляющей тепловых напряжений в объеме электрода. Для абсо-

лютных измерений теплового эффекта применяются электроды в виде ленты фольги либо в виде тонкого слоя металла, нанесенного на пластину диэлектрика. После основного опыта вдоль фольги или вдоль слоя металла пропускается накоротко переменный ток с частотой, вдвое меньшей частоты измерения. Возникающая при этом переменная составляющая джоулева нагрева слоя в точности воспроизводит действие тепла реакции, и при одинаковых амплитудах механических колебаний электрода остается лишь приравнять обе теплоты.

Результаты измерений в системе $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ при различных концентрациях приведены на рис. 3.1. Электрод — платиновая фольга толщиной 10 мкм в виде ленты длиной 5 см и шириной 0,5 см. Концы ленты

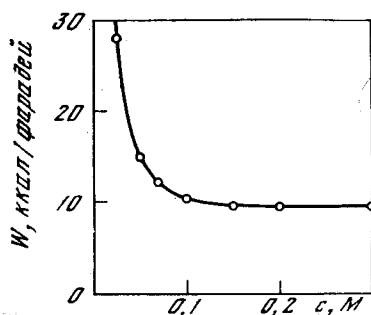


Рис. 3.1. Зависимость эффективного значения параметра W при тепловых колебаниях электрода от концентрации каждого компонента окислительно-восстановительной системы $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6$

приварены к остеклованным после этого пластинам платины с отверстиями для закрепления. С помощью пружины, расположенной в корпусе экрана пьезоэлемента, лента была натянута силой 100 г в вертикальном положении между дном ячейки и пьезоэлементом. По обе стороны от ленты, на расстоянии 3 см от каждой из ее плоскостей располагались вспомогательные платиновые электроды той же длины. Измерения проводились на резонансной частоте системы электрод—пьезоэлемент, равной 3,38 кГц. Электрическое сопротивление ленты электрода, измеренное на ее рабочем участке между остеклованными концами составило $R = 0,112$ ом. Приведем данные опыта для электролита 0,2М $K_3Fe(CN)_6 + 0,2$ М $K_4Fe(CN)_6$ (20° С). Пропускание тока через границу электрод—электролит с частотой 3,38 кГц и амплитудой $\Delta I_r = 0,0529$ а дает на той же частоте напряжение на обкладках пьезоэлемента с амплитудой 47,2 мкВ. Чтобы получить такой же сигнал с пьезоэлемента при коротком замыкании электрода, потребовалось пропустить вдоль электрода ток с частотой 1,69 кГц и амплитудой $\Delta I_h = 0,623$ а. С целью затруднить утечку тока короткого замыкания в электролит к электроду на время этого измерения придвигались две стеклянные пластины, ограничивавшие объем электролита вблизи электрода слоем 1 мм с каждой его стороны.

Количество тепла, выделяющегося в электродном процессе при прохождении единицы количества электричества, рассчитывается по формуле

$$W = \frac{1}{2} R \Delta I_h \frac{\Delta I_h \Delta v_r}{\Delta I_r \Delta v_h}, \quad (3.1.1)$$

где ΔI_r и ΔI_h — амплитуды токов реакции и короткого замыкания; Δv_r и Δv_h — соответствующие амплитуды напряжения на пьезоэлементе; R — сопротивление электрода току короткого замыкания.

Подстановка приведенных значений в эту формулу дает $W = 0,41$ в. В пределах 5% это согласуется со значением

$$W = 0,425 \text{ в} + 0,0023 (t - 20^\circ \text{ C}) \text{ в},$$

найденным нами с точностью 0,005е путем термоэлектрических измерений (W равно произведению термо-э.д.с. на температуру).

В другом варианте опыта фольга приварена по всей площади к стеклу, наплавленному на платиновую пластину (толщиной 0,35 мм, длиной 1,3 см, шириной 0,4 см). Эта пластина служит одним из двух токовыводов относительно низкого сопротивления и используется также для жесткого закрепления всей конструкции на держателе пьезоэлемента. Погрешность определения W составила в этих опытах 20%. Она обусловлена тем, что нагрев фольги в пламени горелки во время припаивания к стеклу нарушает равномерность фольги. Учет сопротивления отдельных частей фольги затруднен при сопоставлении теплот, выделяющихся при реакции на электроде и при коротком замыкании. Эта трудность может быть преодолена при другом способе нанесения пленки металла на диэлектрик.

Благодаря малой толщине фольги и высокой скорости распространения тепла (в диапазоне 1—5 кгц оно проникает в платину на глубину порядка 100 мкм) различие, заключающееся в том, что при реакции тепло выделяется на поверхности фольги, а при токе короткого замыкания внутри ее, несущественно. По отношению к утечке тепла в глубь раствора оба нагрева находятся в одинаковых условиях на частотах из указанного диапазона. Утечка тока короткого замыкания мала из-за относительно высокого сопротивления даже концентрированных растворов. Ее легко определить, заменив электролит водой. Уменьшение приэлектродного пространства позволяет снизить ее до величины менее 0,1%.

Тепловой эффект реакции за счет утечки тока имеет частоту, вдвое меньшую частоты измерения, и не регистрируется. Влияние джоулевого нагрева током реакции полностью исключено при среднем токе, равном нулю, так как частота этого нагрева, квадратичного по току, вдвое больше частоты измерения при пропускании тока реакции. Между прочим, джоулев эффект в растворе при достаточно большом токе может быть использован для нагрева электрода вместо нагрева током короткого замыкания. В необратимых системах со средним током, отличным от нуля, влияние джоулевого нагрева обычно пренебрежимо мало из-за относительно низкого значения тока реакции (на порядок ниже тока короткого замыкания), а также из-за того, что слой раствора, охваченный колебаниями теплового потока, весьма мал (менее 10 мкм на частоте 1 кгц), и переменное тепло остальной массы раствора до электрода не доходит.

В описанном выше опыте с натянутой лентой фольги было обеспечено равномерное распределение тока по длине ленты; рабочий участок ленты между ее остеклованными концами был погружен в электролит. Неравномерность распределения тока по ширине ленты не вносит искажений. Тепловые напряжения, возникающие на разных участках однородной ленты, направлены одинаково, вдоль оси ленты. Они суммируются алгебраически, и сила, воспринимаемая пьезоэлементом, зависит практически только от тепла, выделившегося в ленте, но не от того, как по ширине и даже по длине ленты это тепло распределено.

Для определения знака теплового эффекта одновременно снятые осциллограммы тока реакции I_r и колебаний электрода v_r (напряжение на пьезоэлементе) совмещаются с одновременно снятыми осциллограммами тока короткого замыкания I_h и соответствующих колебаний электрода v_h так, чтобы колебания электрода (v_r и v_h) совпали по фазе (рис. 3.2). При этом экстремумы синусоиды I_r оказываются расположенными как раз против нулей и экстремумов синусоиды I_h , обладающей вдвое большим периодом. Току короткого замыкания I_h соответствует синусоидальное выделение тепла с максимальной скоростью в экстремумах I_h независимо от их знака. По времени с этими экстремумами совпадают максимумы синусоиды I_h , которые, как

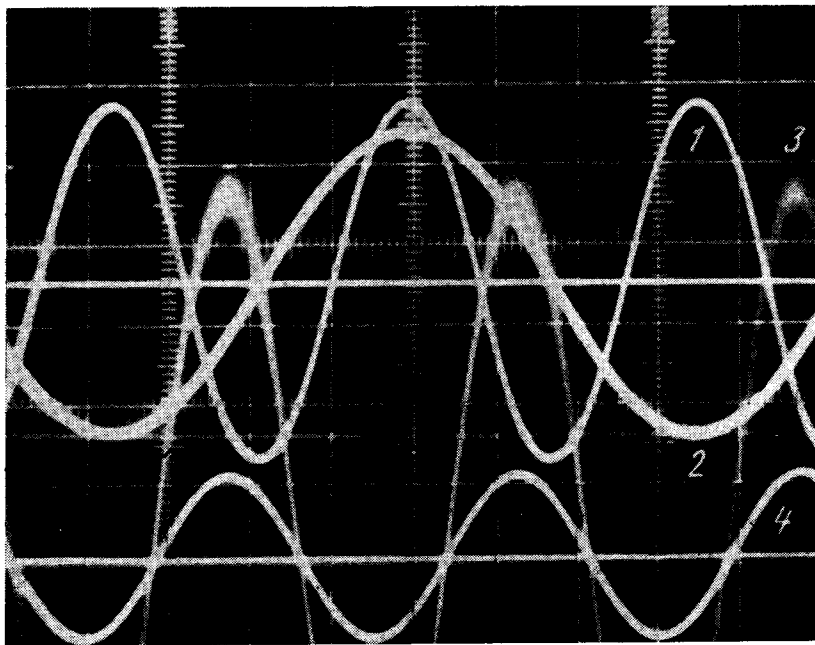
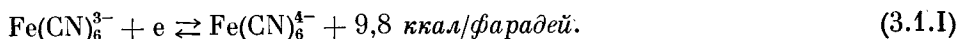


Рис. 3.2. Совмещение измеряемой и эталонной осциллограмм теплового натяжения
1 — ток реакции; 2 — ток короткого замыкания; 3 и 4 — соответствующие напряжения на пьезоэлементе

установлено измерением полярности, соответствуют переходу электронов в раствор.

Таким образом, восстановление окисленного компонента данной системы сопровождается выделением тепла на электроде; для платины в 0,2 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,2 \text{ М } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при 20° С:



Здесь использовано соответствие $1\text{ в} = 23,06 \text{ ккал/фарадей}$.

При замене платины (А) другим металлом (В) тепло, выделяющееся на границе электрода с тем же электролитом (С), отличается от приведенного выше на величину, соответствующую теплу, которое выделяется при пропускании тока через контакт этих металлов друг с другом:

$$W_{\text{АС}} = W_{\text{АВ}} + W_{\text{ВС}}. \quad (3.1.2)$$

Последовательность индексов указывает полярность (например, вещество, индекс которого стоит первым, подключается к отрицательному полюсу источника э.д.с.). Для золота, кадмия, свинца и ряда других металлов $|W_{\text{АВ}}| < 0,01 |W_{\text{АС}}|$, причем знаки $W_{\text{АВ}}$ и $W_{\text{АС}}$ одинаковы. При тепловой калибровке поверхностного натяжения (глава 10) исследуемые металлы после основного опыта подвергаются золочению. Слой золота толщиной менее 1 мк не оказывает влияния на тепло, освобождающееся у поверхности металла при прохождении тока реакции. Из-за малой толщины слоя теплоты, выделяющиеся на каждой из двух его поверхностей (граница с металлом подложки и граница с электролитом), суммируются автоматически до их проникновения в глубь основного металла. Здесь может быть применена формула (3.1.2), согласно которой промежуточный металл В (в данном случае золото) не вли-

яет на суммарный тепловой эффект. Этот вывод справедлив до частот порядка 1 Мгц , когда глубина распространения колебаний температуры в металл подложки становится сравнимой с толщиной слоя золота.

После того как в необходимом диапазоне частот измерена теплота для одной окислительно-восстановительной системы, эта система может быть использована для определения теплот в других системах путем сравнения. Измерения проводятся с надменисковым электродом из цельнометаллической пластины. Распределение тока на электроде не имеет значения, так как при одинаковом расположении электродов оно одинаково у обеих систем (если сопротивление реакции много ниже сопротивления электролита в приэлектродном пространстве; у рассмотренной системы при характерном размере электрода 1 см первое сопротивление ниже второго на три порядка). Система с известным теплом реакции обеспечивает также тепловую калибровку при регистрации колебаний поверхностного натяжения твердых тел.

При заданной амплитуде тока реакции увеличение концентрации приводит к уменьшению амплитуды потенциала и, как следствие, амплитуды поверхностного натяжения γ . В системе $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при концентрациях $0,30\text{--}0,15 \text{ М}$ влияние γ практически отсутствует, и весь эффект принадлежит только теплоте реакции. Это подтверждается практической независимостью W от концентрации в указанном интервале (рис. 3.1). При дальнейшем разбавлении амплитуда натяжения $|\Delta\gamma|$ достигает значительного уровня и аномально увеличивает колебания электрода. В этих условиях оба эффекта складываются. Они могут быть разделены благодаря быстрому проникновению тепла в глубь металла, из-за чего разность фаз между колебаниями электрода, вызванными теплом и поверхностным натяжением, а также отношение амплитуд колебаний зависят от толщины электрода и частоты (глава 10).

§ 3.2. СЛУЧАЙ НЕОБРАТИМОГО ПРОЦЕССА

Если процесс обратим, то периодический ток $j = \Delta j \cos \omega t$ с частотой $\omega/2\pi$ неограниченное время (t) генерирует механические колебания электрода, амплитуда которых пропорциональна теплу W , освобождающемуся в этом процессе (§ 3.1). Наложение постоянного тока на переменный, чтобы суммарный ток шел только в одну сторону, $j = j_u + \Delta j \cos \omega t$, $\Delta j \ll j_u$, позволяет провести такие измерения и для необратимого процесса. Приэлектродная концентрация с реагирующего вещества (либо поверхностная плотность адсорбата) уменьшается до нуля за переходное время τ . При $\Delta j = 10 \text{ ма/см}^2$ и начальном $c = 0,1 \text{ М}$ время τ имеет порядок 10 сек . Тогда частота $10^3\text{--}10^4 \text{ гц}$ достаточна, чтобы измерить W в момент включения тока и записать кривую $W-t$.

У обратимой окислительно-восстановительной системы возможны оба способа измерения теплоты — без наложения и с наложением постоянной составляющей тока. Они должны дать один и тот же результат при одном и том же состоянии системы. Подтверждение этого факта на опыте показало бы применимость метода к необратимым системам, у которых возможен только второй способ измерения, так как эти процессы связаны с прохождением тока только в одном направлении. С этой целью оба способа измерения применены к обратимой окислительно-восстановительной системе, рассмотренной в предыдущем параграфе.

На рис. 3.3, а показаны две кривые: осциллограмма амплитуды колебаний поверхностного натяжения платины в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (непрерывная кривая) и осциллограмма амплитуды тепловых колебаний того же платинового электрода, перенесенного в электролит $0,2 \text{ М K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,2 \text{ М K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (кривая с разрывами).

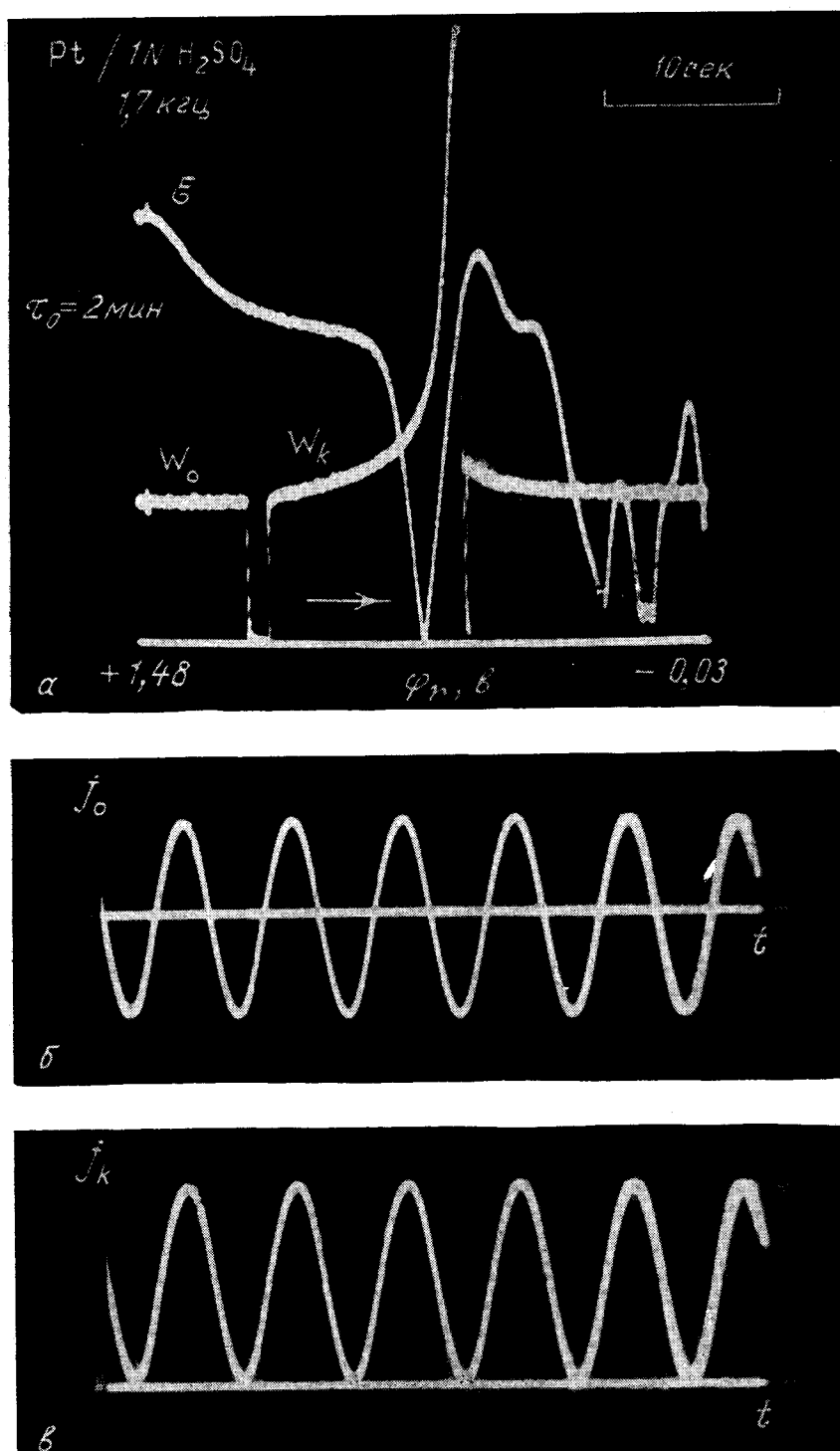
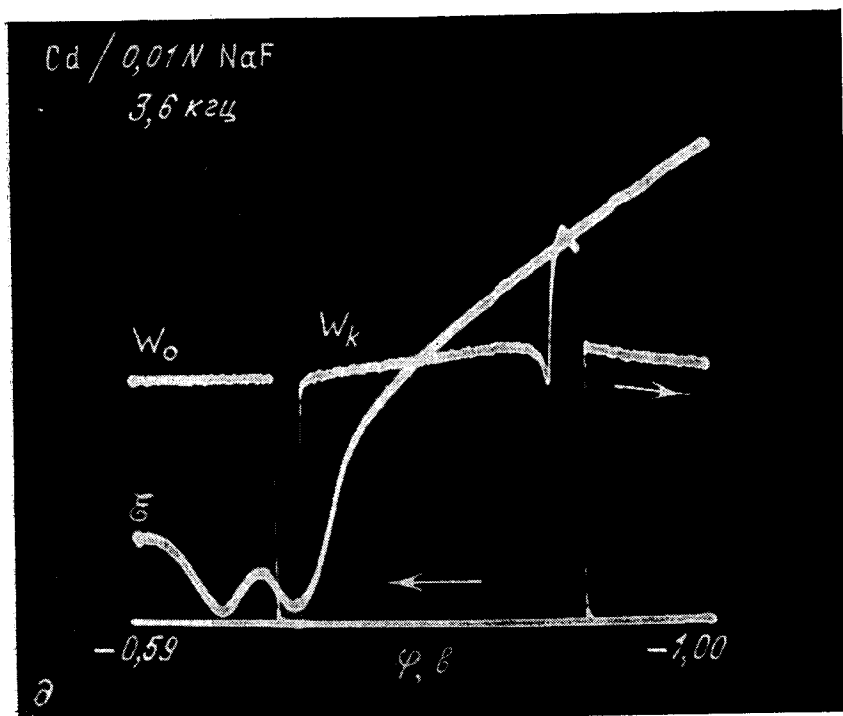
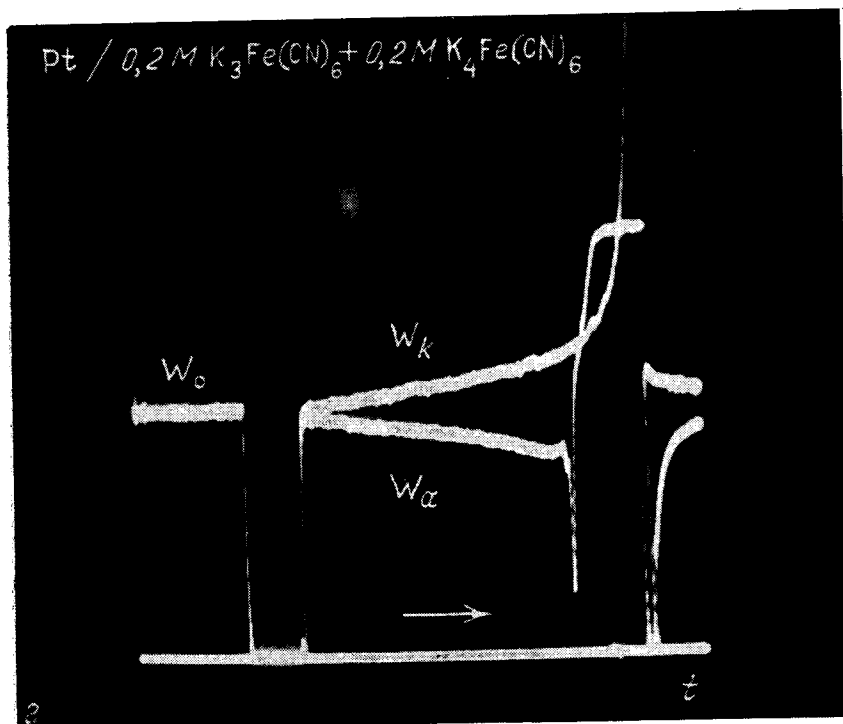


Рис. 3.3. Определение масштаба осциллограмм эстанс—потенциал путем теплового моделирования (кривые \mathcal{E} — φ в исследуемом и W — t в калибровочном электролитах)

α — Pt; δ — ток j на участке W_0 ; ε — ток j на участке W_k ; \mathcal{E} — сопоставление участков W_k и W_α ;
 δ — Cd, кривая W — t снята после золочения



Первая кривая представляет собой зависимость эстанса $\partial\gamma/\partial q$ от потенциала ϕ , который меняется от $+1,48$ в (слева) до $-0,03$ в (отн. р. в. э.). Время выдержки при начальном потенциале после возврата от конечного составляет $\tau_0 = 2$ мин. Перед опытом платиновый электрод был подвергнут активации в $1N$ H_2SO_4 путем многократного повторения импульсов потенциала в указанном интервале до тех пор, пока не было достигнуто воспроизведение кривой от развертки к развертке. Фактор шероховатости после активации составил 1,6.

Вторая кривая представляет собой зависимость количества тепла W (эффективное значение) от времени t . Она состоит из трех участков, разделенных разрывами. На первом из них (W_0) через электрод пропускается переменный ток с нулевым средним (рис. 3.3, б); средние значения концентраций компонентов окислительно-восстановительной системы вблизи электрода не меняются со временем; амплитуда тепловых колебаний электрода постоянна (рис. 3.3, а, горизонтальный участок слева). На втором участке (W_k) подключается постоянная катодная составляющая тока, равная амплитуде переменной составляющей (рис. 3.3, в). На третьем участке постоянная составляющая вновь отключена, амплитуда тепловых колебаний постепенно возвращается к прежнему значению по мере того, как устраняются изменения в составе электролита, вызванные длительным пропусканием постоянного тока на втором участке.

У обеих кривых одинаковы следующие параметры опыта: один и тот же надменниковый электрод толщиной $0,35$ мм с размерами рабочей грани $4,1 \times 10$ мм, предварительно отпущенный нагревом в вакууме до $600^\circ C$ для снятия внутренних напряжений; высота подъема электрода над уровнем электролита $2,5$ мм; частота переменного тока и частота измерения колебаний электрода $1,71$ кГц; амплитуда переменного тока $\Delta I = 6,6$ ма (плотность $\Delta j = 1,61 \cdot 10^{-2}$ а/см²). Оба электролита приготовлены из дважды перегнанных кислоты и воды, из дважды перекристаллизованных солей и освобождены от растворенного кислорода пропусканием водорода, полученного электролизом. Напряжение на обкладках пьезоэлемента в начальных точках осциллограмм: 186 мкв (поверхностное натяжение) и $61,4$ мкв (нагрев).

Из рис. 3.3 видно, что на активированной платине кривая амплитуды тепловых колебаний, полученная при наложении постоянного катодного тока, начинается от того же уровня, что и без наложения постоянного тока, $W_k = W_0$. Аналогичный результат получается при наложении анодного постоянного тока, $W_a = W_0$. С ростом t величина W растет на катодной кривой и падает на анодной (рис. 3.3, г). Равенство $W_k = W_a = W_0$ сразу же после включения постоянного тока наблюдается также на золотом электроде в той же окислительно-восстановительной системе (рис. 3.3, д; после снятия кривой эстанс—потенциал кадмиевый электрод покрыт гальванически слоем золота).

На неактивированной платине (и на других металлах в определенных условиях) начальное W при наложении постоянного тока отличается от W_0 , причем $W_0 - W_a \approx W_k - W_0$.

Как показали опыты при разных концентрациях системы и разных частотах, различие между W_k , W_a и W_0 вызвано тем, что ток обмена в данных условиях мал и перенапряжения $\Delta\eta$ и η_u , соответствующие токам Δj и j_u , велики. Отсюда появление значительной составляющей переменного поверхностного натяжения в общем сигнале (за счет $\Delta\eta$) и ее изменение при включении тока j_u и перемене его знака (за счет η_u).

Одной из причин влияния постоянного тока на измеряемый сигнал является выделение джоулева тепла на активном сопротивлении границы раздела электрод — электролит. Такое сопротивление, называемое сопротивлением перехода, возрастает с уменьшением тока обмена. Уменьшение концен-

трации окислительно-восстановительной системы, а также уменьшение количества активных центров, в которых на электроде протекает электрохимическая реакция, затрудняют эту реакцию, увеличивают сопротивление перехода и падение потенциала на этом сопротивлении при заданном токе (перенапряжение). Блокировка активных центров может быть вызвана адсорбцией на электроде поверхностно-активных веществ, содержащихся в электролите или образующихся при реакции.

Выделение тепла на сопротивлении перехода влияет только на вторую гармонику сигнала, если средний ток равен нулю. Однако его влияние распространяется и на первую гармонику, если наряду с переменной составляющей ток содержит и постоянную составляющую. Нарушение равенства между тепловыми колебаниями электрода до и после включения постоянного тока указывает на значительную величину сопротивления перехода, которое таким путем может быть определено (§ 3.3). Снижение тока обмена на электроде нежелательно при тепловой калибровке поверхностного натяжения с помощью окислительно-восстановительной реакции, так как оно увеличивает амплитуду переменного потенциала электрода и, следовательно, амплитуду колебаний поверхностного натяжения, которые должны быть исключены. Если в калибровочном опыте поверхность электрода загрязнена, то необходимо увеличить концентрацию окислительно-восстановительной системы до такого уровня, выше которого дальнейшее увеличение концентрации не приводит к заметному изменению сигнала (на рис. 3.1 такой уровень составляет 0,15 М). В этих условиях для контроля за состоянием поверхности имеет смысл снимать составные осциллограммы тепловых колебаний электрода, подобные той, которая приведена на рис. 3.3.

§ 3.3. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭЛЕКТРОДА И СОПРОТИВЛЕНИЕ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрим случай, когда для переменного тока, проходящего через поверхность раздела электрод—электролит, эта поверхность эквивалентна параллельно соединенным емкости C и активному сопротивлению R , отнесенным к единице площади электрода. Обычно величина C определяется строением двойного электрического слоя на поверхности электрода, а величина R определяется способностью системы электрод—электролит к окислительно-восстановительному процессу (сопротивление перехода). В некоторых случаях поверхность электрода покрыта изолирующей пленкой, например слоем окисла. Тогда C и R зависят от свойств пленки тем в большей степени, чем толще пленка.

Заданный переменный ток через поверхность электрода

$$j = j_0 + \Delta j \cos \omega t \quad (3.3.1)$$

разветвляется на два тока — ток j_C через емкость и ток j_R через сопротивление:

$$j_C = \Delta j \frac{\omega RC}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \cos \left(\omega t + \frac{\pi}{2} - \arctg \omega RC \right), \quad (3.3.2)$$

$$j_R = j_0 + \Delta j \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \cos (\omega t - \arctg \omega RC). \quad (3.3.3)$$

У идеально поляризуемого электрода весь ток расходуется на зарядку двойного слоя, $j_R = 0$. У неполяризуемого электрода весь ток расходуется на окислительно-восстановительный процесс, $j_C = 0$. Как следует из приведенных выше выражений для j_C и j_R , по отношению к переменной состав-

ляющей тока критерий поляризуемости может быть записан в виде:

$$\text{Поляризуемый электрод, } \omega RC \rightarrow \infty. \quad (3.3.4)$$

$$\text{Неполяризуемый электрод, } \omega RC \rightarrow 0. \quad (3.3.5)$$

Поляризуемыми электродами являются, например, свинец и кадмий в 0,01*N* NaF в интервале потенциалов от 0,5 до 1,0 *в* (н.в.э) при всех доступных частотах. Примером неполяризуемого электрода служит платина в растворе 0,2*M* K₃Fe(CN)₆ + 0,2*M* K₄Fe(CN)₆ в области звуковых частот. Однако с ростом частоты и у этого электрода появляются признаки поляризуемости, обусловленные увеличением доли тока *j_c* в соответствии с формулой (3.3.2).

Выясним соотношение между двумя тепловыми эффектами, связанными с неполяризуемостью электрода. Первый из них — тепло Пельтье, выделяющееся с мощностью

$$g_{r1} = Wj_R = Wj_0 + W\Delta j \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \cos(\omega t - \arctg \omega RC) \quad (3.3.6)$$

в электрохимическом процессе. Второй из них — джоулев нагрев сопротивления *R* с мощностью

$$g_{r2} = j_R^2 R = R \left\{ j_0^2 + \frac{\Delta j^2}{2[1 + (\omega RC)^2]} + \frac{2j_0\Delta j}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \cos(\omega t - \arctg \omega RC) + \right. \\ \left. + \frac{\Delta j^2}{2[1 + (\omega RC)^2]} \cos(2\omega t - 2\arctg \omega RC) \right\}. \quad (3.3.7)$$

Выделим составляющие этих эффектов с угловой частотой ω :

$$g_{r1}(\omega) = \frac{W\Delta j}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \cos(\omega t - \arctg \omega RC), \quad (3.3.8)$$

$$g_{r2}(\omega) = \frac{2Rj_0\Delta j}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \cos(\omega t - \arctg \omega RC). \quad (3.3.9)$$

Тепловые колебания электрода вызваны их суммой:

$$g_r(\omega, j_0) = (W + 2Rj_0) \frac{\Delta j}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \cos(\omega t - \arctg \omega RC). \quad (3.3.10)$$

Отсюда находим следующее уравнение для амплитуд $g_r(\omega, j_0)$:

$$\frac{\Delta g_r(\omega, j_0) - \Delta g_r(\omega, 0)}{\Delta g_r(\omega, 0)} = 2 \frac{Rj_0}{W}. \quad (3.3.11)$$

В условиях неполяризуемости (практическую выполнимость которых мы оценим ниже) величины $\Delta g_r(\omega, 0)$ и $\Delta g_r(\omega, j_0)$ пропорциональны амплитудам колебаний электрода, измеренным до и после включения тока *j₀*, аналогично тому, как это было описано в предыдущем параграфе. Таким образом, левая часть (3.3.11) сразу же определяется из опыта. Это дает возможность: 1) определить сопротивление перехода *R*, если известна абсолютная величина тепла *W*; 2) определить знак тепла *W*, т. е. выяснить, при каком направлении тока реакции тепло *W* на электроде выделяется. Полезен следующий признак: включение тока *j₀* в направлении выделения тепла *W* увеличивает амплитуду колебаний электрода (рис. 3.4), а в обратном направлении — уменьшает ее.

В соответствии с условием (3.3.5) оценим, насколько малой должна быть величина ωRC , чтобы электрод можно было считать поляризуемым. Обычно у окислительно-восстановительных систем тепло *W* соизмеримо с энтальпией $\partial\gamma/\partial q$. Обе величины имеют порядок 1 *в*. Это относится и к рассмотренной выше смеси красной и желтой кровяных солей (*W* = 0,43 *в*). Поэтому соот-

ношение вкладов тепла и поверхностного натяжения в колебания электрода определяется в первом приближении соотношением токов реакции и заряжения.

Из формул (3.3.2) и (3.3.3) следует, что при малых ωRC влияние вклада $\partial\gamma/\partial q$ мало по двум причинам: 1) $\Delta j_c \ll \Delta j_R$; 2) токи j_c и j_R различаются по фазе на 90° . Рассматривая прямоугольный треугольник с катетами Δj_c и Δj_R , находим, что относительное увеличение амплитуды колебаний электрода при добавлении поверхностного натяжения к тепловому натяжению составляет приблизительно $(\Delta j_c/\Delta j_R)^2/2 = (\omega RC)^2/2$. Например, при $\omega RC = 0,1$ относительный вклад поверхностного натяжения близок по порядку величины к 0,005. С этой точностью условие $\omega RC \ll 0,1$ позволяет считать электрод неполяризуемым. Так, при $C = 0,5 \cdot 10^{-4}$ [ф/см²] и $R = 1$ ом·см² электрод неполяризуем при частотах $\omega/2\pi \leq 3 \cdot 10^3$ гц.

Можно показать, что в тех же условиях левая часть уравнения (3.3.11) определяется из опыта с относительной погрешностью $(\omega RC)^2$. Пусть, например, при $W = 0,4$ в включение тока $j_0 = 0,02$ а/см² увеличивает амплитуду колебаний электрода на 0,1. Подставляя эти значения в уравнение (3.3.11), находим $R = 1$ ом. Если $\omega RC = 0,1$, то погрешность найденного значения R составляет приблизительно 1%. Погрешность может быть оценена также путем сравнения результатов измерения R на разных частотах.

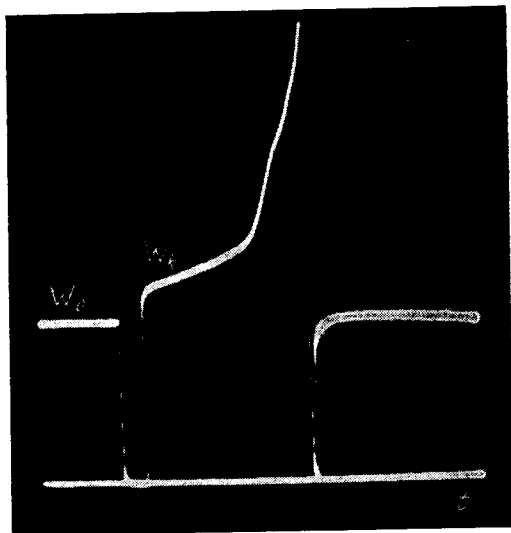


Рис. 3.4. Сtepень на кривой теплового эстанса в случае малого тока обмена

§ 3.4. ФАЗЫ И ЧАСТОТЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

В общем случае при прохождении переменного тока через границу электрод—электролит на поверхности электрода сосредоточены три типа источников тепла: 1) электрохимическая реакция; 2) адсорбция за счет изменения потенциала электрода; 3) активное сопротивление поверхности. Нагрев поверхности электрода этими источниками создает эффективное тепловое натяжение, которое накладывается на поверхностное натяжение (глава 10). Сложение амплитуд обоих натяжений происходит как сложение векторов, угол между которыми равен разности фаз натяжений.

На достаточно высоких частотах, когда утечка тепла в глубь пластины мала, первые гармоники всех натяжений (тепловых натяжений, поверхностного натяжения) и вызвавшие их токи удовлетворяют следующему правилу: *натяжение опережает ток по фазе на 90°* . Иными словами, разность фаз между натяжениями равна разности фаз между соответствующими токами.

Фазы токов определяются из эквивалентных электрических схем поверхности электрода (рис. 3.5). Через Z обозначена диффузионная часть фарадеевского импеданса, т. е. фарадеевский импеданс [142—144] за вычетом сопротивления перехода R .

Импеданс Z отличен от нуля в тех случаях, когда скорость электрохимической реакции лимитируется доставкой реагирующего вещества к электроду.

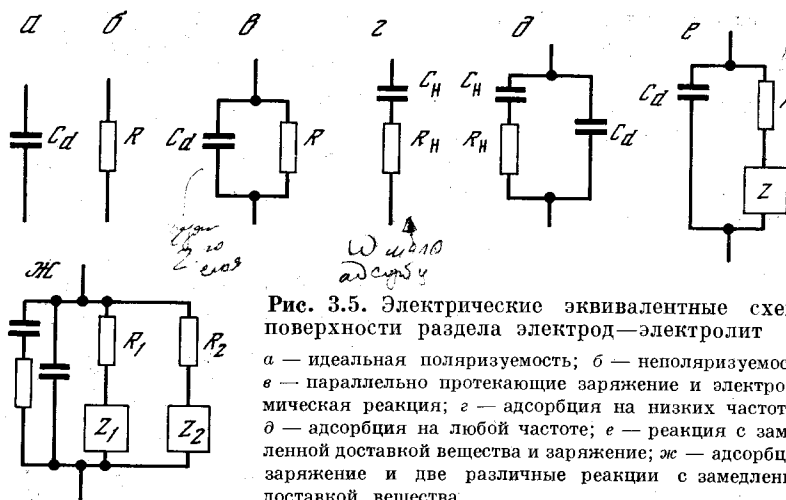


Рис. 3.5. Электрические эквивалентные схемы поверхности раздела электрод—электролит

а — идеальная поляризуемость; б — неполяризуемость; в — параллельно протекающие зарядение и электрохимическая реакция; г — адсорбция на низких частотах; д — адсорбция на любой частоте; е — реакция с замедленной доставкой вещества и зарядение; ж — адсорбция, зарядение и две различные реакции с замедленной доставкой вещества

Запаздывание диффузии вещества по отношению к переменному потенциалу электрода приводит к разности фаз между током реакции и потенциалом электрода, что формально учитывается введением импеданса Z . Он содержит активную и емкостную составляющие, сопротивление которых переменному току линейно уменьшается с ростом концентрации реагирующего вещества и с ростом корня квадратного из частоты тока. Поэтому для достаточно концентрированных растворов реагирующего вещества $Z = 0$, и в соответствующей ветви эквивалентной схемы остается только сопротивление перехода R . При полном отсутствии реагирующего вещества в электролите $Z = \infty$, и соответствующая ветвь эквивалентной схемы отсутствует (рис. 3.5, а). К последнему типу относится большинство систем, рассмотренных в настоящей книге.

При измерениях импеданса допустим некоторый произвол в выборе эквивалентных схем. Одна и та же система электрод—электролит может быть заменена и параллельно и последовательно соединенными емкостью и сопротивлением, значения которых, разумеется, различны в обеих схемах замещения.

При измерении нестационарных тепловых эффектов возможности такого выбора нет. Покажем это на нескольких примерах.

1. В параллельной схеме токи через емкость и сопротивление различаются по фазе на 90° . Следовательно, суммарное тепловое натяжение в такой системе представляет собой сумму двух различающихся по фазе компонент: одна из них вызвана теплом реакции (ток j_R), другая — теплом адсорбции (ток j_C). Если обе компоненты независимы и не проходят через нуль одновременно при изменении среднего потенциала электрода, то их сумма ни при каких значениях среднего потенциала не обращается в нуль. В последовательной схеме через сопротивление и емкость проходит один и тот же ток, и эта схема не в состоянии описать два тепловых эффекта, различающиеся по фазе.

2. Переменный нагрев сопротивления перехода с частотой тока зависит от постоянной составляющей тока (§ 3.3), которая не допускает замены параллельной схемы на последовательную.

3. В эквивалентной схеме сопротивление перехода не может быть объединено с активной компонентой диффузионной части фарадеевского импеданса (псевдосопротивление), поскольку при прохождении тока через эту компоненту джоулево тепло не выделяется.

Из различных тепловых эффектов у параллельной и последовательной схем с одинаковым импедансом одинаков только джоулев нагрев истинного сопротивления с частотой, вдвое большей частоты тока.

В рамках тепловых измерений параллельной и последовательной схемам соответствуют различные физико-химические объекты. Например, параллельная схема описывает выделение тепла на платиновом электроде в окислительно-восстановительном электролите при любых значениях частоты. Роль R при этом выполняет сопротивление перехода реакции, исходное вещество и продукты которой остаются в электролите. Последовательная схема описывает, например, адсорбцию атомарного водорода на платиновом электроде путем разряда ионов водорода из раствора кислоты. Роль R_H здесь выполняет сопротивление перехода реакции разряда ионов водорода. Исходное вещество этой реакции — кислота — находится в электролите, а продукт — атомы водорода — остаются на поверхности электрода. Эта схема верна в области низких частот (до 1 кГц), пока емкостью двойного слоя можно пренебречь по сравнению с «псевдоемкостью» водорода.

Промежуточное положение между двумя рассмотренными системами занимает электрод с окисной пленкой, склонной к абсорбции водорода (например, окисленные вольфрам, молибден, титан, ниобий в растворах кислот — глава 6). Если бы толщина пленки была бы достаточно большой и существовал бы механизм удаления из этой пленки проникшего в нее водорода, то через такой электрод был бы возможен постоянный ток, и его эквивалентная схема на низких частотах сводилась бы к одному только сопротивлению R_H (такой процесс возможен, например, на палладии и железе). Малая толщина пленки окисла препятствует, однако, прохождению постоянного тока. Накопление водорода в пленке эквивалентно включению емкости C_H последовательно с тем же самым сопротивлением R_H .

Пропускание тока через поляризуемый электрод сопровождается изменением его потенциала, в результате чего на электроде возможна адсорбция незаряженных частиц, например, хемосорбция молекул воды или молекул органических веществ. Выделение тепла в этом процессе также описывается последовательной схемой (рис. 3.5, г). К этой схеме относится и выделение тепла в превращениях, продукты и исходные компоненты которых все время локализованы на поверхности электрода.

Учитывая фазы тока в ветвях рассмотренных эквивалентных схем и учитывая сформулированное выше соответствие между фазами токов и натяжений, можно сделать вывод, что: 1) в случае реакции тепловое натяжение отстает по фазе на 90° от поверхностного натяжения (параллельная схема); 2) в случае адсорбции тепловое натяжение совпадает по фазе с поверхностным натяжением (последовательная схема — без учета емкости двойного слоя).

Эти фазовые соотношения верны в условиях, когда длина температурной волны в приповерхностном слое электрода мала по сравнению с толщиной электрода. По мере снижения частоты это условие перестает выполняться, и фаза теплового натяжения увеличивается. Зависимость приращения фазы от частоты рассчитана в главе 10.

Для электролитов сложного состава, в которых на электроде протекают параллельно несколько различных реакций и процессов адсорбции, эквивалентные схемы формируются путем объединения эквивалентных схем, соответствующих отдельным процессам (рис. 3.5, ж). Емкость двойного слоя C_d шунтирует сопротивление перехода. В некоторых случаях (рис. 3.5, б, г) на низких частотах ее влиянием можно пренебречь. В общем случае, однако, она должна быть включена в эквивалентную схему (рис. 3.5, а, в, д, е, ж).

С ростом частоты доля тока заряжения в заданном переменном токе возрастает. Выше определенной частоты практически весь заданный перемен-

ный ток проходит через емкость двойного слоя C_d и минует остальные звенья эквивалентной цепи. В этих условиях переменные составляющие тепла, выделяющегося при реакции, при замедленной адсорбции и при джоулевом нагреве сопротивления перехода обращаются в нуль. Тепло, выделяющееся при быстрой адсорбции (например, при накоплении зарядов на обкладках двойного слоя), как показывают измерения, весьма мало. На это, в частности, указывают четкие нули на осциллограммах эстанс—потенциал многих систем, сохраняющиеся в широком диапазоне частот.

Таким образом, на достаточно высоких частотах первая гармоника колебаний электрода обусловлена практически только колебаниями поверхностного натяжения. Этот вывод важен в основном по отношению к окислительно-восстановительным системам (с постоянной составляющей тока и без нее), поскольку в других системах поверхностное натяжение заведомо доминирует на всех частотах. В предыдущем параграфе была получена оценка $\omega RC < 0,1$ для частот $\omega/2\pi$, на которых в окислительно-восстановительной системе колебания электрода определяются выделением тепла. При этом мы исходили из доли тока реакции j_R в векторной сумме токов реакции j_R и заряжения j_C . Проводя те же рассуждения по отношению к доле тока заряжения j_C , мы приходим к обратной оценке $\omega RC > 10$ для частот, на которых в окислительно-восстановительной системе колебания электрода определяются переменным поверхностным натяжением.

До сих пор мы рассматривали тепло, освобождающееся на поверхности электрода. Тепло выделяется также в объеме электролита за счет джоулева нагрева переменным током. Если постоянная составляющая тока равна нулю, как у поляризуемых электродов, то нагрев электролита и соответствующие тепловые колебания электрода имеют частоту, вдвое большую, чем частота тока, и совершенно не отражаются на результатах измерения первой гармоники поверхностного натяжения.

У неполяризуемых электродов постоянная составляющая тока может быть отлична от нуля. В этом случае нагревом электролита можно пренебречь, пока постоянная составляющая и амплитуда переменной составляющей тока $< 0,1 \text{ а/см}^2$ при удельном сопротивлении электролита $< 100 \text{ ом}\cdot\text{см}$ (эти пределы обычны для концентрированных растворов; при разбавлении удельное сопротивление увеличивается, но в такой же пропорции уменьшается постоянный ток).

Нагрев электролита переменным током нашел применение при тепловом моделировании поверхностного натяжения твердых электродов. Для этого ток высокой частоты (1—10 Мгц) и большой амплитуды (порядка 1 а/см^2) модулируется по амплитуде с частотой, равной частоте моделируемых колебаний поверхностного натяжения (§ 10.9, прямоугольная модуляция). Благодаря высокой частоте весь ток проходит через емкость двойного слоя, и тепло на сопротивлении перехода не выделяется. Кроме того, колебания электрода, регистрируемые на частоте моделирования, квадратичны по току. Поэтому те поверхностные тепловые эффекты, которые линейны по току (тепло реакции и тепло адсорбции), не дают вклада в регистрируемый сигнал. В результате оказываются выключенными все поверхностные источники тепла, что упрощает моделирование. Генерируемые таким путем тепловые колебания электрода не чувствительны к постоянной составляющей тока. Как показано в § 10.9, высокая частота исключает также влияние второй гармоники поверхностного натяжения, квадратичной по току. Поскольку частота модуляции может быть любой, этот способ моделирования применим в широком частотном диапазоне.

Для теплового моделирования могут быть использованы также рассмотренные выше поверхностные источники тепла, в первую очередь электрохимическая реакция (§ 10.8). Применимость такого способа ограничена,

однако, областью относительно низких частот. При использовании электро-растворения электрода в качестве источника тепла возникает вопрос о влиянии остаточных напряжений в электроде. Расчеты (§ 14.10) показывают, что это влияние мало по сравнению с влиянием теплового эффекта.

§ 3.5. ЭЛЕКТРОТЕРМОУПРУГИЙ ЭФФЕКТ

Выше было показано, что механические колебания электрода, вызванные его периодическим нагревом за счет тока реакции, внешне похожи на колебания, вызванные изменением поверхностного натяжения. Однако отношение этих эффектов ко времени различно, благодаря чему они могут быть отделены друг от друга. Изменение поверхностного натяжения постоянно локализовано на поверхности электрода, тогда как тепло, освободившееся в результате электродного процесса, быстро растекается от поверхности электрода по всему объему. Чем ниже частота переменного тока, тем ниже доля теплового натяжения в суммарном эффекте.

Явление, которое мы описываем ниже, обратное тепловой деформации электрода и подобно ему является нестационарным. Оно представляет интерес потому, что в некоторых (правда, редких) случаях может накладываться на эффект упругого заряжения межфазного слоя. Обнаружено [116], что быстрое упругое растяжение электрода сдвигает его равновесный потенциал ϕ в однородной окислительно-восстановительной среде. На платиновом электроде в виде ленты фольги толщиной 10 мк в $0,3M \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,3M \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при 20°C относительное изменение площади ленты $\Delta\phi = 0,6 \cdot 10^{-5}$ (без учета шероховатости) с частотой 38 гц приводит к колебаниям потенциала с амплитудой $\Delta\phi = 0,3 \text{ мкв}$. Отсюда $\Delta\phi/\Delta\phi = 0,05 \text{ в}$. Наблюдаемое явление представляет собой сочетание термоупругого и термоэлектрического эффектов. Зависимость электротермоупругого эффекта от частоты рассчитана в § 10.6.

РАВНОВЕСНЫЙ ЭТАНС

Зависимость поверхностного натяжения твердых тел от потенциала содержит информацию, принципиально отличную от той, которую дают электрокапиллярные, а также чисто электрические измерения, в частности метод емкости границы раздела фаз. Электрокапиллярность — изменение поверхностного натяжения жидкости с потенциалом — важна как средство неэлектрической проверки электрических измерений. Свойство электрокапиллярных измерений повторять результаты чисто электрических измерений подобно свойству жидкости принимать форму сосуда, в котором она находится. В этой форме не заключена информация о внутреннем строении, которая, например, содержится в форме кристалла, когда вещество твердое. Тем не менее строение жидкости сходно со строением твердого тела. Точно так же многие явления, которые удастся в явном виде наблюдать путем измерения этанса, но которые непосредственно не обнаружимы из опытов с электрокапиллярностью, возможны и у жидких металлов, в частности локализация адсорбированных частиц относительно поверхностных атомов металла.

Кристаллические твердые тела не принимают форму мениска и не втягиваются в капилляр не столько потому, что их жесткость препятствует этому, сколько потому, что они к этому не стремятся, так как энергетически это не выгодно. В противоположность жидкости равновесной формой твердого тела при любом потенциале является не шар, а кристалл с плоскими гранями, занимающими значительную часть поверхности. Поэтому равновесные условия реально выполнимы и в системах с твердой фазой. Не медленность установления равновесной формы, а связь этой формы с кристаллическим строением делает невозможными собственно электрокапиллярные явления в твердых телах.

§ 4.1. ЗАРЯЖЕНИЕ АНИЗОТРОПНО ДЕФОРМИРУЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрим поляризуемый электрод в электролите. Практически это означает, что скорость утечки заряда с электрода в электролит пренебрежимо мала, изменение состава электролита при изменении потенциала электрода незначительно. Наряду с системами, в которых нет окислительно-восстановительных реакций, сюда может быть отнесен также электрод в окислительно-восстановительной среде, если реакция на электроде протекает с пренебрежимо малой скоростью, например платиновый электрод в серной кислоте при достаточно положительных потенциалах [145].

Смещение потенциала электрода сопровождается притоком заряда к поверхности раздела из внешней цепи либо возвращением их во внешнюю цепь, по отношению к которой межфазный слой ведет себя как конденсатор. Одной из обкладок является электрод, другой — электролит. У обычного конденсатора можно измерить заряд каждой из обкладок. Для этого достаточно отсоединить конденсатор от цепи, развести его обкладки и подключить одну

из них к электроскопу. Межфазный слой отличается от конденсатора прежде всего тем, что в общем случае его обкладки не могут быть отделены друг от друга так, чтобы заряд каждой из них сохранил исходную величину. Это — следствие малой толщины межфазного слоя, из-за чего к электростатическим силам добавляются другие силы взаимодействия между компонентами межфазного слоя. Заряды противоположных знаков, поступившие в межфазный слой из внешней цепи, находятся друг от друга на расстояниях, сравнимых с расстоянием между зарядами в тех диполях, которые ранее входили в состав межфазного слоя. Поэтому разбить межфазный слой на две противоположно заряженные области пространства невозможно, даже умозрительно, с той же определенностью, как в случае обычного конденсатора.

Естественны два способа, которыми межфазный слой может быть разделен на обкладки. Первый — выделение электростатически адсорбированных ионов — приводит к понятию свободного заряда электрода. Во втором способе измеряется количество электричества, расходуемое извне на заряджение электрода (как одной из обкладок). Например, тогда, когда при постоянном потенциале увеличивается площадь электрода, свойства которого остаются неизменными. Последнее условие выполнено при растекании жидкого металла. Найденный таким путем заряд называется полным. Его плотность обозначим q .

Рассмотрим заряджение упруго деформируемого твердого электрода. Полный заряд всего электрода

$$Q = \Omega q, \quad (4.1.1)$$

где Ω — площадь электрода. Изменение заряда с изменением площади при постоянном потенциале доступно непосредственному измерению. Оно составляет

$$\frac{\partial Q}{\partial \Omega} = q + \Omega \frac{\partial q}{\partial \Omega}. \quad (4.1.2)$$

Введем относительное изменение площади ϑ :

$$\Omega = (1 + \vartheta) \Omega_0, \quad (4.1.3)$$

где Ω_0 — площадь электрода в недеформированном состоянии. Тогда из (4.1.2)

$$\frac{\partial Q}{\partial \Omega} = q + (1 + \vartheta) \frac{\partial q}{\partial \vartheta}. \quad (4.1.4)$$

При малых упругих деформациях ϑ мало, обычно $\vartheta < 0,001$. Поэтому в приложениях уравнение (4.1.4) можно использовать в виде

$$\frac{\partial Q}{\partial \Omega} = q + \frac{\partial q}{\partial \vartheta}, \quad (4.1.5)$$

который оно принимает при $\vartheta = 0$. ($\vartheta \ll 1$)

Одно и то же изменение площади $\Delta \Omega$ можно получить в результате различных деформаций электрода. Будет ли одним и тем же изменение полного заряда ΔQ — зависит ли $\partial Q / \partial \Omega$ от вида деформации? Рассмотрим случай, когда металл электрода имеет кубическую решетку, как, например, платина, свинец (гранецентрированные кубические решетки) и ряд других металлов. Пусть электрод имеет форму прямоугольной пластины и вырезан из монокристалла так, чтобы одна из осей симметрии четвертого порядка была направлена по нормали к поверхности пластины. Оси x и y направим вдоль боковых граней пластины. Тогда ось симметрии четвертого порядка параллельна оси z . Относительные деформации вдоль осей x и y обозначим ξ и η . Если a и b —

ширина и длина пластины, то $\Omega_0 = ab$. Отсюда при малых деформациях

$$\Delta\theta = \Delta\xi + \Delta\eta. \quad (4.1.6)$$

Пусть пластина растягивается в направлении оси x так, чтобы ее размеры в направлении оси y не менялись. Такой деформации соответствует определенное изменение плотности заряда, $\partial q/\partial\xi$. Аналогично, деформации вдоль оси y с сохранением постоянными размеров вдоль оси x соответствует $\partial q/\partial\eta$. При произвольной деформации, оставляющей пластину прямоугольной,

$$\Delta q = \frac{\partial q}{\partial\xi} \Delta\xi + \frac{\partial q}{\partial\eta} \Delta\eta. \quad (4.1.7)$$

Из (4.1.6)

$$\frac{\Delta q}{\Delta\theta} = \frac{(\partial q/\partial\xi) \Delta\xi + (\partial q/\partial\eta) \Delta\eta}{\Delta\xi + \Delta\eta}. \quad (4.1.8)$$

Отсюда, считая приращения $\Delta\theta$, $\Delta\xi$ и $\Delta\eta$ сколь угодно малыми, получим

$$\frac{\partial Q}{\partial\Omega} = q + \alpha \frac{\partial q}{\partial\xi} + \beta \frac{\partial q}{\partial\eta}, \quad (4.1.9)$$

где α и β зависят от соотношения между деформациями вдоль x и y , $\alpha = 1/(1 + d\eta/d\xi)$, $\beta = 1/(1 + d\xi/d\eta)$, $\alpha + \beta = 1$. Так как $\partial q/\partial\xi$ и $\partial q/\partial\eta$ соответствуют деформациям под углом 90° друг к другу, то благодаря существующей в данной системе симметрии четвертого порядка эти величины одинаковы, $\partial q/\partial\xi = \partial q/\partial\eta = A$. Тогда из (4.1.8) $\partial q/\partial\theta = A$, т. е. $\partial q/\partial\theta$ не зависит от соотношения между приращениями $\Delta\xi$ и $\Delta\eta$. Покажем, что $\partial q/\partial\theta$ не зависит также и от ориентации кристалла в пластине — от угла ζ поворота кристалла относительно оси z , остающейся осью симметрии четвертого порядка. Пусть удлинения вдоль осей x и y совпадают, $\Delta\xi = \Delta\eta$. В этих условиях напряженное состояние пластины не зависит от ориентации кристалла. Параметры решетки после деформации одинаковы при любом угле поворота ζ . Квадраты, образованные узлами решетки на поверхности пластины, остаются квадратами. Поэтому $\partial q/\partial\theta$ — одно и то же при всех углах ζ , если $\Delta\xi = \Delta\eta$. Но мы нашли, что при каждом фиксированном значении ζ величина $\partial q/\partial\theta$ не зависит от того, выполнено равенство $\Delta\xi = \Delta\eta$ или нет. Поэтому $\partial q/\partial\theta$ одинаково при любой совокупности значений $\Delta\xi$, $\Delta\eta$, ζ . Отсюда и из (4.1.5) при соблюдении указанных условий следует, что при постоянном потенциале отношение приращений заряда и площади твердого электрода не зависит от способа деформации. Аналогичное утверждение справедливо для отношений приращений потенциала и площади твердого электрода при постоянном полном заряде электрода. Вывод сохраняет силу для изотропных поликристаллических образцов, так как у них любая прямая является осью симметрии.

Ограничения, при которых получены эти утверждения, могут быть ослаблены. Так как $\partial q/\partial\theta$ не зависит от $\Delta\xi$, $\Delta\eta$, ζ , то допустимо, чтобы при заданном $\Delta\theta$ эти величины менялись от точки к точке электрода. При этом величина $\partial Q/\partial\Omega$ имеет смысл независимо от того, однородна деформация электрода или нет.

§ 4.2. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ И ЗАРЯДОМ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОДА

Рассмотрим систему из двух поляризуемых электродов, погруженных в электролит. Площади электродов различаются на несколько порядков. В этих условиях при пропускании тока через систему изменяется практически только скачок потенциала на границе малого электрода с электролитом.

С точностью до постоянной он совпадает с разностью потенциалов между электродами ϕ . Малый электрод будем называть основным, большой — вспомогательным. Так как оба электрода поляризуемые, то каждому из них независимо от другого может быть сообщен любой (в известных границах) потенциал относительно электролита. Для этого может быть использован еще один вспомогательный электрод, извлекаемый из системы перед измерениями.

Пусть основной электрод представляет собой тонкую ленту длиной l и периметром поперечного сечения Λ (удвоенная ширина ленты). Лента растянута за концы силой K . Вся система заключена в оболочку постоянного объема и поддерживается при постоянной температуре. Внутренность оболочки соединена с окружающей средой двумя клеммами, к которым изнутри подключены электроды, и нитью, к которой прикреплен конец растягиваемой ленты. Изменение состояния системы в этих условиях характеризуется разностью потенциалов ϕ (потенциалом основного электрода), количеством электричества Q , пропущенным через систему, силой растяжения ленты K , длиной ленты l . Дифференциал свободной энергии системы

$$dF = Kdl + \phi dQ, \quad (4.2.1)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial K}{\partial Q}\right)_l = \left(\frac{\partial \phi}{\partial l}\right)_Q. \quad (4.2.2)$$

Увеличение поверхностного натяжения γ увеличивает силу K при постоянной длине ленты. Увеличение длины l сопровождается увеличением площади ленты $\Omega = \Lambda l$. Соотношения между приращениями этих величин:

$$\Delta K = \Lambda (1 - \nu) \Delta \gamma, \quad (4.2.3)$$

$$\Delta \Omega = \Lambda (1 - \nu) \Delta l, \quad (4.2.4)$$

где ν — коэффициент Пуассона. Так как заряд Q сосредоточен в поверхностном слое электрода и не влияет на объемные свойства электрода, то его изменение отражается на величине только той составляющей силы K , которая обусловлена поверхностным натяжением. Поэтому в (4.2.2) может быть произведена замена переменных (4.2.3) и (4.2.4):

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial Q}\right)_l = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \Omega}\right)_Q. \quad (4.2.5)$$

Условие $l = \text{const}$ поддерживается путем закрепления концов ленты. Постоянства площади ленты оно еще не гарантирует, так как под действием поверхностного натяжения лента может сжиматься с боков. Увеличение толщины ленты уменьшает этот эффект до сколь угодно малой величины и вместе с тем не влияет на поверхностное натяжение, если толщина ленты значительно превосходит толщину межфазного слоя. Например, изменение поверхностного натяжения на 1 дин/см вызывает относительное изменение площади порядка 10^{-9} при толщине ленты 10 мк и 10^{-11} при толщине 1 мм . Таким образом, при достаточной толщине твердого электрода (что выполнено практически во всех опытах) условие $l = \text{const}$ в формуле (4.2.5) может быть заменено условием $\Omega = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial Q}\right)_\Omega = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \Omega}\right)_Q. \quad (4.2.6)$$

Если ширина ленты фиксирована дополнительными связями, то условие $\Omega = \text{const}$ следует из $l = \text{const}$ в любом случае.

Уравнение (4.2.6) получено для постоянного объема системы. Чем больше объем системы в целом при одном и том же образце основного электрода, тем

меньше в процессе измерений меняется давление. Это означает, что на практике формула (4.2.6) может использоваться и при постоянном давлении. Специально для постоянного давления формула (4.2.6) может быть выведена на основе выражения для дифференциала свободной энтальпии системы. Из (4.2.6) следуют формулы:

$$(\partial\gamma/\partial\varphi)_{\Omega} = -(\partial Q/\partial\Omega)_{\varphi}, \quad (4.2.7)$$

$$(\partial\gamma/\partial\varphi)_{\theta} = -q - (\partial q/\partial\theta)_{\varphi}, \quad (4.2.8)$$

$$(\partial\gamma/\partial q)_{\theta} = (\partial\varphi/\partial\theta)_{\Omega}. \quad (4.2.9)$$

При переходе от (4.2.6) к (4.2.7) использованы следующие свойства функций двух переменных, которые нетрудно проверить. Пусть четыре величины x , y , u , v связаны соотношениями

$$u = u(x, y), \quad v = v(x, y) \quad (4.2.10)$$

и удовлетворяют уравнению

$$du/dx = dv/dy. \quad (4.2.11)$$

Тогда справедливы уравнения

$$dx/du = dy/dv, \quad du/dv = -dx/dy, \quad (4.2.12)$$

где в качестве независимых переменных выбраны соответственно u , v и v , u :

$$\begin{cases} x = x(u, v), \\ y = y(u, v), \end{cases} \quad \begin{cases} u = u(v, v), \\ x = x(y, v). \end{cases} \quad (4.2.13)$$

На рис. 2.2 *а, б* сопоставлены осциллограммы $|\partial\gamma/\partial q| - \varphi$ и $|\partial\varphi/\partial\theta| - \varphi$, полученные соответственно методом поверхностного натяжения и методом упругого заряжения на электродах из платины в 1 N H₂SO₄. Сравниваются результаты, полученные не только разными методами, но и на электродах разной формы с различным характером закрепления: электрод в виде пластины толщиной 350 мкм, свободный на одном конце, и электрод в виде растянутой за концы ленты фольги толщиной 10 мкм с постоянной составляющей внутренних напряжений 60 кГ/см². Перед опытом платиновые электроды подвергнуты активации путем многократного повторения импульсов потенциала в интервале от 0 до +1,45 в (р.в.э.). Фактор шероховатости платины после активации: 1,8 у пластины и 1,5 у фольги. Для сопоставления используется та область потенциалов, от +0,30 до +0,10 в (р.в.э.), в которой зависимости $|\partial\gamma/\partial q| - \varphi$ и $|\partial\varphi/\partial\theta| - \varphi$ обратимы и не зависят от скорости изменения потенциала при скоростях $< 0,1$ в/сек (имеется в виду средний потенциал электрода, откладываемый на оси абсцисс; здесь он меняется со скоростью 0,03 в/сек в сторону отрицательных значений). Результаты в этой области воспроизводимы при переходе от одного образца платины к другому. При частотах ниже 1 кГц процесс адсорбции водорода на платине в данной среде можно считать достаточно быстрым. Поэтому допустимо сопоставление кривых, снятых при 38 гц (рис. 2.2, *б*) и 660 гц (рис. 2.2, *а*). Значения, полученные до учета шероховатости: при +0,20 в (р.в.э.) $\partial\gamma_0/\partial q_0 = +0,35$ в (пластина) и $\partial\varphi/\partial\theta_0 = +0,41$ в (фольга).

Нули на обеих кривых расположены при одних и тех же потенциалах, с точностью не хуже 0,01 в (относительно одного и того же электрода сравнения). Возможны несколько способов сопоставления кривых $|\partial\gamma/\partial q| - \varphi$ и $|\partial\varphi/\partial\theta| - \varphi$: по потенциалам нулей (наиболее простой и потому точный способ — на разных образцах платины указанные нули хорошо воспроизводятся), по относительным размерам деталей кривых, по абсолютной величине. Последний способ требует расчета масштабов путем калибровки

(глава 8). Приведенные на рис. 2.2 результаты указывают на совпадение обеих кривых: по первому способу сравнения с точностью около 1% (и по оси абсцисс, и по оси ординат отложены величины с размерностью потенциала, меняющиеся в интервале порядка 1в), по другим способом — с точностью не хуже 20% от максимального значения эстанса.

Необходимо отметить, что здесь сопоставляются не два числа, $\partial\gamma/\partial q$ и $\partial\phi/\partial\theta$, а континуумы значений, которые пробегают эти величины при изменении условий (потенциал электрода). Это исключает возможность случайного совпадения. Полученное соответствие между результатами обоих методов подтверждает уравнение (4.2.6) и его следствия. Кроме того, приведенные данные иллюстрируют тот факт, что результаты измерений эстанса не зависят от формы электрода и в рассмотренном случае не осложнены побочными эффектами. В условиях приведенных опытов влияние тепла, выделяющегося при адсорбции, ослаблено на фольге по сравнению с пластиной приблизительно на порядок (главы 1, 8). Близость значений эстанса, полученных на фольге и на пластине, указывает наряду с другими данными (главы 6, 8) на низкий уровень теплового эффекта в данной системе и на отсутствие искажений со стороны этого эффекта. Другой побочный эффект — изменение нормального давления электролита на электрод при прохождении переменного тока через границу раздела — должен был бы восприниматься пластиной, обращенной к электролиту только одной стороной. Однако этот эффект полностью уравновешен на ленте фольги, омываемой электролитом с обеих сторон. Кроме того, этот эффект не имеет обратного при тангенциальном растяжении поверхности и поэтому не должен вообще проявляться в опытах по упругому заряджению. Близость кривых, полученных обоими методами, указывает на отсутствие искажений со стороны этого побочного эффекта. К этому выводу приводят также опыты на электродах из разных металлов, по-разному закрепленные и разных размеров, а также опыты с различным расстоянием между основным и вспомогательными электродами. Величина давления и причины, по которым этот эффект не вносит искажений, рассмотрены в главе 14.

Диффузия посторонних атомов в объем электрода, например диффузия атомов водорода в объем платины, также не искажает результатов измерения эстанса. Об этом свидетельствуют независимость эстанса от частоты на низких частотах, $f \leq 10^3$ гц, и совпадение фаз эстанса в водородной области потенциалов и в кислородной области, в которой на поверхности платины нет атомарного водорода.

Из-за малости коэффициента диффузии D водорода в металлах глубина затухания диффузионных волн, $\delta = \sqrt{2D/\omega}$ ($\omega = 2\pi f$), много меньше толщины пластины электрода. Например, при $f = 10^3$ гц и $D = 10^{-7}$ см²/сек (железо при комнатной температуре [146]) $\delta = 6 \cdot 10^{-6}$ см, так что диффузию можно считать полубесконечной. Пусть $\lambda = \Gamma/c$, где Γ и c — поверхностная и объемная концентрации водорода для данного металла при равновесии. Тогда отношение $\delta/2\lambda$ дает оценку того, во сколько раз амплитуда количества водорода в объеме металла меньше амплитуды количества водорода на поверхности. Для платины при комнатной температуре величине $\Gamma = 2 \cdot 10^{-9}$ г-атм/см² соответствует $c = 10^{-6}$ г-атм/см³.

§ 4.3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

В качестве двух соприкасающихся фаз — твердого тела и жидкости — рассмотрим идеально поляризуемый твердый электрод в растворе электролита. Потенциал электрода ϕ измеряется относительно электрода сравнения, обратимого по одному из ионов, входящих в состав электролита. Составим систему так, чтобы она содержала основной электрод, электрод сравнения и

электролит, в который погружены оба электрода. Частным случаем такой системы является система без электрода сравнения. Чтобы перейти к этому частному случаю, достаточно отключить электрод сравнения от внешней цепи. При этом, однако, над системой не может быть совершена работа за счет источников электрической энергии.

В общем случае равновесное состояние рассматриваемой системы описывается количеством электричества Q , аккумулярованным поверхностью раздела между электролитом и основным электродом, и разностью потенциалов φ между основным электродом и электродом сравнения, количествами n_k независимых компонентов, из которых составлена система, и химическими потенциалами μ_k этих компонентов в системе ($k = 0, 1, \dots, m$), энтропией S , температурой T , давлением P и объемом всей системы V . Пусть основным электродом растягивается силой K . Длину электрода в направлении действия этой силы обозначим l . Ниже фиксируем количество растворителя n_0 .

Наряду со свободной энергией системы F рассмотрим термодинамический потенциал Φ , определяемый выражением

$$\Phi = F + PV - \varphi Q - \sum_k \mu_k n_k, \quad k = 1, \dots, m. \quad (4.3.1)$$

Их полные дифференциалы:

$$dF = -SdT - PdV + Kdl + \varphi dQ + \sum_k \mu_k dn_k, \quad k = 1, \dots, m, \quad (4.3.2)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + Kdl - Qd\varphi - \sum_k n_k d\mu_k, \quad k = 1, \dots, m. \quad (4.3.3)$$

Отсюда

$$K = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T, V, Q, n_k} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial l} \right)_{T, P, \varphi, \mu_k} \quad (4.3.4)$$

и

$$\left(\frac{\partial K}{\partial \varphi} \right)_{l, \mu_k} = - \left(\frac{\partial Q}{\partial l} \right)_{\varphi, \mu_k} \quad (T, P = \text{const}), \quad (4.3.5)$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial \mu_s} \right)_{l, \varphi, \mu_{k \neq s}} = - \left(\frac{\partial n_s}{\partial l} \right)_{\varphi, \mu_k} \quad (T, P = \text{const}). \quad (4.3.6)$$

Термодинамические потенциалы F и Φ соответствуют двум наборам независимых переменных: $\{T, V, l, Q, n_k\}$ и $\{T, P, l, \varphi, \mu_k\}$, $k = 1, \dots, m$. Требование того, чтобы количества n_k были независимыми переменными, ограничивает произвол в выборе компонентов системы. Пусть, например, система образована растворением соли KCl в воде. Количества этих компонентов n_{KCl} и $n_{\text{H}_2\text{O}}$ можно в широких пределах менять независимо друг от друга. Поэтому они могут быть названы независимыми компонентами системы. В растворе соль диссоциирует на ионы, $\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$. Их количества n_{K^+} и n_{Cl^-} одинаковы и не могут быть при заданном наборе исходных компонентов изменены независимо друг от друга. В этом смысле K^+ и Cl^- не являются независимыми компонентами системы.

Любую многокомпонентную систему можно рассматривать как результат определенного взаимодействия между исходными компонентами. Продуктами такого взаимодействия могут быть новые вещества. Их количества, однако, полностью определяются количествами исходных компонентов и другими параметрами системы и потому не могут быть отнесены к числу независимых переменных. Более того, количества некоторых из таких продуктов не могут быть определены иначе, как через количества исходных компонентов, которые необходимо добавить к системе извне, чтобы сохранить состав одной из час-

тей системы постоянным. Так обстоит дело с поверхностными избытками веществ, адсорбированных на поверхности раздела фаз.

Пусть электрод имеет форму длинной гладкой прямоугольной пластины, ширина которой $\Lambda/2$ фиксирована связями, а длина может меняться под действием растягивающего усилия K , равномерно приложенного к противоположным торцам пластины. Пусть длина l установлена равной такому ее значению l_0 , при котором внутренние напряжения в пластине равны нулю. Данное Гиббсом [1] определение поверхностного натяжения твердого тела эквивалентно равенству

$$K = \Lambda \gamma \quad (l = l_0), \quad (4.3.7)$$

где γ — поверхностное натяжение. В обеих частях равенства сохранен знак плюс на том основании, что сила K , стремящаяся растянуть пластину, и натяжение γ , стремящееся ее сжать, считаются положительными. Это равенство сохраняется при любых изменениях γ , если $l = l_0$. Отсюда

$$\Delta K = \Lambda \Delta \gamma \quad (l = l_0) \quad (4.3.8)$$

и

$$\left(\frac{\partial K}{\partial \Phi} \right)_l = \Lambda \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi} \right)_l; \quad \left(\frac{\partial K}{\partial \mu_s} \right)_l = \Lambda \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s} \right)_l \quad (l = l_0). \quad (4.3.9)$$

Площадь пластины

$$\Omega = \Lambda l. \quad (4.3.10)$$

Площадью боковых граней мы пренебрегаем, так как ее относительная величина может быть сделана сколь угодно малой за счет увеличения Λ и l . Так как Λ постоянно, то

$$\Delta \Omega = \Lambda \Delta l, \quad (4.3.11)$$

и

$$\frac{\partial Q}{\partial l} = \Lambda \frac{\partial Q}{\partial \Omega}, \quad \frac{\partial n_s}{\partial l} = \Lambda \frac{\partial n_s}{\partial \Omega}. \quad (4.3.12)$$

Согласно (4.3.5) и (4.3.9), полные дифференциалы термодинамических потенциалов данной системы при $l = l_0$ могут быть записаны в виде

$$dF = -SdT - PdV + \gamma d\Omega + \Phi dQ + \sum_k \mu_k dn_k, \quad (4.3.13)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \gamma d\Omega - Qd\Phi - \sum_k n_k d\mu_k. \quad (4.3.14)$$

Отсюда

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Omega} \right)_{T, V, Q, n_k} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Omega} \right)_{T, P, \Phi, \mu_k} \quad (4.3.15)$$

и

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi} \right)_{\Omega, \mu_k} = - \left(\frac{\partial Q}{\partial \Omega} \right)_{T, \mu_k}, \quad (4.3.16)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s} \right)_{\Phi, \Omega, \mu_{k \neq s}} = - \left(\frac{\partial n_s}{\partial \Omega} \right)_{T, \mu_k}. \quad (4.3.17)$$

Последние две формулы могут быть получены также путем подстановки (4.3.9) и (4.3.12) в (4.3.5) и (4.3.6) с учетом того, что из постоянства l следует в данном случае постоянство Ω .

Формулы (4.3.4) и (4.3.15) связывают процесс измерения силы с изменением координаты (l либо Ω), тогда как формулы (4.3.5), (4.3.16), (4.3.17),

описывающие изменение силы, верны только при постоянной координате. Можно ли при таких обстоятельствах измерить изменение силы? Способ измерения, даваемый формулами (4.3.4) и (4.3.15), не единственный. Второй способ состоит в компенсации измеряемой силы другой силой (например, силой реакции) и не связан с изменением координаты. Именно такой способ, как будет пояснено ниже, применяется в настоящей работе — колебания поверхностного натяжения регистрируются в условиях практически постоянной площади поверхности раздела.

Сила K и поверхностное натяжение γ однозначно определяются стационарным состоянием системы и не зависят от того, какие параметры системы фиксированы. Это ясно из простейшего примера: сила, с которой одна обкладка заряженного конденсатора притягивается к другой, не меняется при отключении батареи от конденсатора (переход от фиксированной разности потенциалов к фиксированному заряду). Поэтому выбор индексов в формулах (4.3.4) и (4.3.15) не оказывает на величину сил K и γ никакого влияния. Эти индексы лишь показывают, какие параметры должны быть фиксированы в каждом случае, если для измерения одной и той же силы используются изменения разных термодинамических потенциалов (эти изменения вовсе не обязательны для того, чтобы измерить силу).

На практике условие $l = l_0$ может быть со сколь угодно высокой точностью соблюдено без специального закрепления пластины. Изменение размеров пластины при данном $\Delta\gamma$ может быть сделано сколь угодно малым путем увеличения толщины пластины, что не отражается на свойствах поверхности. Например, при толщине твердой металлической пластины 0,5 мм увеличение γ на 1 дин/см приводит к относительному укорочению пластины порядка 10^{-10} — 10^{-11} . В случае, когда поверхность пластины является гладкой, с ростом толщины уменьшаются до сколь угодно малой величины внутренние напряжения, вызванные действием поверхностного натяжения. Вместе с тем смещения точек пластины, какими бы малыми они ни были, могут быть использованы для определения поверхностного натяжения и его изменения. Таким образом, идеальные условия измерений, обеспечивающие справедливость формул (4.3.16) и (4.3.17), выполнены на практике благодаря жесткости самой пластины.

При этом допустимо любое закрепление пластины, так как оно может лишь уменьшить ее деформацию под действием поверхностного натяжения γ . Конкретный вид деформации важен для расчета γ из данных опыта, но на само γ не влияет ввиду исчезающей малости деформации. Например, если образец из изотропного материала в виде длинного цилиндра или в виде длинной ленты закреплен на концах, то приращение поверхностного натяжения на $\Delta\gamma$ вызывает в закреплении силу, направленную вдоль образца,

$$\Delta K = \Lambda (1 - \nu) \Delta\gamma, \quad (4.3.18)$$

где ν — коэффициент Пуассона; Λ — периметр поперечного сечения (длина окружности у цилиндра и удвоенная ширина у ленты). С другой стороны, удлинение образца на Δl приводит к увеличению его площади

$$\Delta\Omega = \Lambda (1 - \nu) \Delta l. \quad (4.3.19)$$

Выведем формулу (4.3.18) для цилиндра с радиусом r . Направим ось z по оси цилиндра. Соответствующая компонента тензора деформации

$$u_{zz} = \frac{1}{Y} [\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})], \quad (4.3.20)$$

где Y — модуль упругости; σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} — компоненты тензора напряжений. Сила в закреплении

$$\Delta K = 2\pi r \Delta\gamma + \pi r^2 \sigma_{zz}. \quad (4.3.21)$$

Из $u_{zz} = 0$, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\Delta\gamma/r$ следует $\sigma_{zz} = -2\nu\Delta\gamma/r$. Подстановка σ_{zz} и $\Lambda = 2\pi r$ в (4.3.21) дает искомый результат.

Полученные выше формулы справедливы, если внутренние напряжения в твердом теле отсутствуют или пренебрежимо малы. К этому случаю относятся, например, опыты на электродах в виде пластин, закрепленных на одном конце, прямых или L-образных, освобожденных от остаточных внутренних напряжений (что достигается предварительной термообработкой; она не обязательна у легкоплавких металлов, например у свинца, так как температура начала их рекристаллизации ниже той, при которой здесь проводятся измерения, 20°C). Представляет интерес и другой случай, когда внутренние напряжения в твердом теле значительны. Сюда относятся опыты на электродах в виде натянутой ленты фольги или на электродах, деформированных другим путем. Поверхностное натяжение твердого тела сохраняет смысл и в этом случае.

Вновь рассмотрим пластину, растягиваемую силой K в условиях, когда ширина пластины фиксирована. При заданной длине пластины l изменение свойств ее поверхности не отражается на величине напряжений в объеме пластины. При этом изменение K вызвано исключительно изменением тангенциальной силы γ , действующей вдоль поверхности, $\Delta K = \Lambda\Delta\gamma$. Мы вновь приходим к формулам (4.3.8), (4.3.9), которые определяют γ с точностью до некоторого постоянного значения. Неопределенность в постоянной составляющей γ обусловлена внутренними напряжениями и тем, что толщина пластины λ известна с точностью до эффективной толщины λ_0 , где γ_0 — поверхностное натяжение при равном нулю внутреннем напряжении, $\sigma_{zz} = 0$. Тогда функцию $\lambda = \lambda(\varphi, \sigma_{zz})$ можно выбрать такой, чтобы

$$K(\varphi, \sigma_{zz}) = \Lambda \left[\gamma_0(\varphi) + \frac{1}{2} \sigma_{zz} \lambda(\varphi, \sigma_{zz}) \right], \quad (4.3.22)$$

где из числа параметров, определяющих состояние межфазного слоя, указано для простоты одно только φ . При постоянном l изменение состояния поверхности в результате заряжения межфазного слоя или адсорбции приводит к изменению K , γ_0 и τ . Изменение τ равносильно изменению λ , $\Delta\lambda = 2\Delta\tau$; множитель 2 учитывает изменение толщины межфазного слоя на обеих сторонах пластины. Так как из $l = \text{const}$ следует $\sigma_{zz} = \text{const}$, то

$$\Delta K = \Lambda [\Delta\gamma_0 + \sigma_{zz}\Delta\tau] \quad (l = \text{const}), \quad (4.3.23)$$

и

$$\left(\frac{\partial K}{\partial \varphi} \right)_l = \Lambda \left[\left(\frac{\partial \gamma_0}{\partial \varphi} \right)_l + \sigma_{zz} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \varphi} \right)_l \right]. \quad (4.3.24)$$

Используя (4.3.9) в качестве определения переменной составляющей γ при любом l (а не только при $l = l_0$) и заменяя условие $l = \text{const}$ эквивалентным ему условием $\Omega = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_\Omega = \left(\frac{\partial \gamma_0}{\partial \varphi} \right)_\Omega + \sigma_{zz} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \varphi} \right)_\Omega, \quad (4.3.25)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial q} \right)_\Omega = \left(\frac{\partial \gamma_0}{\partial q} \right)_\Omega + \sigma_{zz} \left(\frac{\partial \tau}{\partial q} \right)_\Omega, \quad (4.3.26)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s} \right)_\Omega = \left(\frac{\partial \gamma_0}{\partial \mu_s} \right)_\Omega + \sigma_{zz} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \mu_s} \right)_\Omega. \quad (4.3.27)$$

Аналогичные выражения могут быть записаны для производных γ по другим параметрам, влияющим на состояние поверхности при постоянном l . $(\partial\tau/\partial\varphi)_l$ от σ_{zz} существенно не зависит.

Оценим порядок вклада $\sigma_{zz} (\partial\tau/\partial q)_\Omega$ в эстанс, даваемый формулой (4.3.26). Пусть τ возрастает на 1 Å при увеличении ϕ на 0,1 в, $\partial\tau/\partial\phi = 10^{-7}$ см/в. Пусть $dq/d\phi = 20$ мкф/см² и $\sigma_{zz} = +10^8$ дин/см² $\approx +100$ кГ/см² (растяжение). Тогда

$$\sigma_{zz} \left(\frac{\partial\tau}{\partial q} \right)_\Omega = 10^8 \text{ дин/см}^2 \cdot 10^{-7} \text{ см/в} / 2 \cdot 10^{-5} \text{ ф/см}^2 = +0,05 \text{ в.}$$

В процессе изменения ϕ величина $\partial\gamma_0/\partial q$ достигает обычно значений порядка 1 в. Таким образом, влияние внутренних напряжений на эстанс достаточно велико, чтобы быть замеченным. В данном случае — при увеличении толщины τ с потенциалом — растяжение дает положительный вклад в эстанс. Такое влияние предварительного растяжения электрода на эстанс наблюдалось в опытах по упругому заряджению платиновой фольги в серной кислоте (глава 2, двойнослойная и водородная области потенциалов платинового электрода). Разобранный здесь эффект служит, по-видимому, одной из причин наблюдающегося явления.

Внутренние напряжения влияют на эстанс по нескольким причинам. При локализованной адсорбции на деформированном адсорбенте оседает в такой же степени деформированный слой адсорбированных частиц. Вклад этого слоя в поверхностное натяжение был бы иным в отсутствие деформации адсорбента. Другая причина состоит в изменении механических свойств поверхностного слоя адсорбента при адсорбции. Увеличение эффективного модуля упругости поверхностного слоя (по-видимому, это имеет место при десорбции водорода с платины) оказывает такое же влияние на γ , как увеличение τ при сохранении модуля упругости равным его значению в объеме. В формулах (4.3.23) — (4.3.27) совместное действие этих факторов условно выражено через изменение эффективной толщины τ , что должно быть принято во внимание при интерпретации производных τ , найденных из опыта по этим формулам.

Если адсорбция не локализована, то $(\partial\tau/\partial\phi)_\Omega \approx 0$, и внутренние напряжения не должны оказывать существенного влияния на эстанс. На практике это может быть использовано как один из способов обнаружить локализацию частиц в процессе их адсорбции. Однако обнаружить локализованные частицы, число которых не меняется с потенциалом, таким способом нельзя (наклон эстанса в нуле позволяет это сделать, что будет описано далее). В согласии с этим в упомянутых выше опытах по упругому заряджению платины предварительное растяжение электрода не влияет на эстанс в том интервале потенциалов, где поверхность платины покрыта монослоем окисла.

Произвол в постоянной составляющей γ при $\sigma_{zz} \neq 0$ может быть пояснен следующим образом. Допустим, что есть несколько гладких пластин, различающихся только толщиной λ . Удлиним все пластины на одну и ту же относительную величину так, чтобы параметры решетки у всех пластин были одинаковы. Необходимая для этого сила K линейно зависит от λ . С уменьшением λ вклад σ_{zz} в K уменьшается и относительная доля поверхностного натяжения в силе K возрастает. Однако экстраполировать силу K к $\lambda = 0$ можно лишь с точностью до $\Delta\sigma_{zz}\tau$, так как само λ определено с точностью до 2τ . При $\sigma_{zz} = 100$ кГ/см² и $\tau = 1$ Å величина $\sigma_{zz}\tau$ эквивалентна поверхностному натяжению около 1 дин/см. Точность экстраполяции тем выше, чем меньше σ_{zz} . Неопределенности нет совсем при $\sigma_{zz} = 0$. Она не возникает при измерении переменной составляющей γ при любом σ_{zz} .

§ 4.4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ

Полученное в предыдущем параграфе уравнение (4.3.16) передает соответствие между двумя взаимно обратными эффектами — эффектом упругого заряджения и эффектом изменения поверхностного натяжения при изменении

электрического потенциала. Опыты подтверждают соответствие между этими эффектами (§ 4.2). Уравнение (4.3.17) также отражает соответствие между взаимно обратными эффектами — эффектом изменения числа адсорбированных частиц при упругой деформации и эффектом изменения поверхностного натяжения при изменении состава среды, в которой находится твердое тело.

Правая часть (4.3.17) показывает, какое количество Δn_s компонента сорта s должно быть добавлено в систему извне, чтобы увеличение площади Ω на $\Delta\Omega$ не отразилось на составе электролита. Эта добавка компенсирует убыль компонента s в результате его адсорбции на вновь образованной поверхности. Одновременно с компонентом s на поверхности адсорбируются и другие компоненты электролита. Уравнение (4.3.17) при разных s задает полный набор добавок, $\Delta n_1, \dots, \Delta n_m$, которые должны быть введены в электролит одновременно при данном приращении площади. Пусть v_s — количество молей компонента сорта s в электролите. Состав электролита характеризуется мольными долями компонентов,

$$x_s = v'_s/v, \quad (4.4.1)$$

где

$$v = v_0 + v_1 + \dots + v_m. \quad (4.4.2)$$

Пусть $\tilde{\Sigma}_s$ — количество адсорбированного компонента сорта s на всей поверхности раздела. Требуемые добавки Δn_s определяются равенствами

$$\Delta n_s = \Delta \tilde{\Sigma}_s + x_s \Delta v, \quad s = 1, \dots, m. \quad (4.4.3)$$

Последний член означает, что к электролиту должно быть добавлено некоторое количество Δv электролита исходного состава. Так как количество растворителя постоянно, $n_0 = \text{const}$, то

$$\Delta n_0 = \Delta \tilde{\Sigma}_0 + x_0 \Delta v = 0 \quad (4.4.4)$$

и

$$\Delta v = -\frac{1}{x_0} \Delta \tilde{\Sigma}_0. \quad (4.4.5)$$

Отсюда

$$\Delta n_s = \Delta \tilde{\Sigma}_s - \frac{x_s}{x_0} \Delta \tilde{\Sigma}_0 \quad (4.4.6)$$

для всех s . Введем относительное поверхностное количество компонента сорта s ,

$$\Sigma_s = \tilde{\Sigma}_s - \frac{x_s}{x_0} \tilde{\Sigma}_0, \quad (4.4.7)$$

а также удельные поверхностные избытки — абсолютные,

$$\bar{\Gamma}_s = \tilde{\Sigma}_s/\Omega, \quad (4.4.8)$$

и относительные,

$$\Gamma_s = \Sigma_s/\Omega = \bar{\Gamma}_s - \frac{x_s}{x_0} \bar{\Gamma}_0. \quad (4.4.9)$$

В сочетании с (4.4.6) и (4.4.7) уравнение (4.3.17) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s} \right)_{\varphi, \Omega, \mu_k \neq s} = - \left(\frac{\partial \Sigma_s}{\partial \Omega} \right)_{\varphi, \mu_k}, \quad (4.4.10)$$

или

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s} \right)_{\varphi, \vartheta, \mu_k \neq s} = - \Gamma_s - \left(\frac{\partial \Gamma_s}{\partial \vartheta} \right)_{\varphi, \mu_k}, \quad (4.4.11)$$

где ϑ — относительное изменение площади Ω . Из (4.3.16)

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}\right)_{\varphi, \mu_k} = -q - \left(\frac{\partial q}{\partial \vartheta}\right)_{\varphi, \mu_k}. \quad (4.4.12)$$

Разложим приращение γ по независимым переменным,

$$d\gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}\right)_{\Omega, \mu_k} d\varphi + \sum_{s=1}^m \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s}\right)_{\Omega, \varphi, \mu_{k \neq s}} d\mu_s. \quad (4.4.13)$$

Подставляя сюда значения производных, определяемые уравнениями (4.3.16) и (4.4.10), получим для полного дифференциала поверхностного натяжения твердого тела в условиях равновесия при постоянных давлении и температуре

$$d\gamma = -\left(\frac{\partial Q}{\partial \Omega}\right)_{\varphi, \mu_k} d\varphi - \sum_{s=1}^m \left(\frac{\partial \Sigma_s}{\partial \Omega}\right)_{\varphi, \mu_k} d\mu_s, \quad (4.4.14)$$

или

$$d\gamma = -\left[q + \left(\frac{\partial q}{\partial \vartheta}\right)_{\varphi, \mu_k}\right] d\varphi - \sum_{s=1}^m \left[\Gamma_s + \left(\frac{\partial \Gamma_s}{\partial \vartheta}\right)_{\varphi, \mu_k}\right] d\mu_s, \quad (4.4.15)$$

так как $Q = q\Omega$, $\Sigma_s = \Gamma_s\Omega$ [115, 134]. Из (4.4.14)

$$\frac{\partial}{\partial \mu_s} \left(\frac{\partial Q}{\partial \Omega}\right)_{\varphi, \mu_k} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \Sigma_s}{\partial \Omega}\right)_{\varphi, \mu_k}. \quad (4.4.16)$$

Так как φ , μ_k и Ω — независимые переменные, то

$$\frac{\partial}{\partial \mu_s} \left(\frac{\partial Q}{\partial \Omega}\right) - \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \Sigma_s}{\partial \Omega}\right) = \frac{\partial}{\partial \Omega} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu_s} - \frac{\partial \Sigma_s}{\partial \varphi}\right). \quad (4.4.17)$$

Поэтому (4.4.16) согласуется с известным соотношением

$$\frac{\partial q}{\partial \mu_s} = \frac{\partial \Gamma_s}{\partial \varphi}, \quad (4.4.18)$$

куда следует подставить $q = Q/\Omega$, $\Gamma_s = \Sigma_s/\Omega$.

Уравнения (4.3.16) и (4.4.12) подобны уравнениям (4.2.7) и (4.2.8), но не совпадают с ними. В обоих случаях рассматриваются одни и те же взаимно обратные эффекты. Однако условия различны. Уравнения (4.2.7) и (4.2.8) относятся к закрытой системе, когда $n_k = \text{const}$. Уравнения (4.3.16) и (4.4.12) относятся к открытой системе, когда $\mu_k = \text{const}$. Разница состоит в том, что $(\partial \gamma / \partial \varphi)_{\Omega, n_k} \neq (\partial \gamma / \partial \varphi)_{\Omega, \mu_k}$. Чем больше объем электролита исходного состава при одной и той же поверхности электрода, тем меньше относительное изменение состава электролита, вызванное расходом компонентов на адсорбцию. Поэтому

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}\right)_{\Omega, n_k} \rightarrow \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}\right)_{\Omega, \mu_k} \quad \text{при } n_k \rightarrow \infty. \quad (4.4.19)$$

На практике условие $n_k = \infty$ обычно выполнено. Рассмотрим, например, пластину платины с истинной поверхностью 1 см^2 в электролите $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ объемом 10 см^3 . Пусть потенциал платины установлен таким, чтобы заполнение ее поверхности адсорбированным водородом было равно половине. Тогда количество водорода в электролите на 7 порядков выше, чем на платине. Поэтому процесс $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс}}$ в данных условиях практически не меняет химического потенциала серной кислоты в электролите.

Важен и другой вопрос — выполнены ли в опыте условия равновесия. При измерениях в режиме переменного тока он решается путем экстраполяции результатов измерений к нулевой частоте. У каждой системы существует область достаточно низких частот, в которой дальнейшее уменьшение частоты практически не отражается на измеряемом эстансе. При электростатической адсорбции, например у Pb в 0,01 N NaF, это частоты ниже 10 кГц. У Pt в 1N H₂SO₄ это частоты ниже 1 кГц при потенциалах водородной области положительнее +0,1 в (р.в.э.). При этих частотах указанные системы достаточно близки к равновесию. Следует, однако, учесть, что независимость эстанса от частоты может наблюдаться и при сильном нарушении равновесия в системе (глава 8).

Уравнения (4.4.10) и (4.4.15) получены для случая, когда независимыми переменными служат интенсивные параметры — электрический потенциал Φ и химические потенциалы μ_k . Выбор независимых переменных диктуется условиями опыта. В некоторых случаях опыт проводится при разомкнутой электрической цепи. В этих условиях независимо фиксирован полный заряд идеально поляризуемого электрода Q , тогда как потенциал электрода Φ меняется при изменении других независимых переменных — μ_k и Φ , т. е. является их функцией.

При выборе полного заряда Q в качестве независимой электрической переменной исходим из термодинамического потенциала

$$\Psi = F + PV - \sum_k \mu_k n_k. \quad (4.4.20)$$

Согласно (4.3.2), его дифференциал равен

$$d\Psi = -SdT + VdP + Kdl + \Phi dQ - \sum_k n_k d\mu_k. \quad (4.4.21)$$

Отсюда, аналогично предыдущему, приходим к соотношениям между взаимно обратными эффектами,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial Q}\right)_{\Omega, \mu_k} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Omega}\right)_{Q, \mu_k}, \quad (4.4.22)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s}\right)_{Q, \Omega, \mu_{k \neq s}} = \left(\frac{\partial \Sigma_s}{\partial \Omega}\right)_{Q, \mu_k} = \Gamma_s + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi}\right)_{Q, \mu_k}, \quad (4.4.23)$$

причем

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi}\right)_{Q, \mu_k} \neq \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi}\right)_{\Phi, \mu_k}, \quad (4.4.24)$$

и

$$d\gamma = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Omega}\right)_{Q, \mu_k} dQ + \sum_{s=1}^m \left(\frac{\partial \Sigma_s}{\partial \Omega}\right)_{Q, \mu_k} d\mu_s. \quad (4.4.25)$$

Эрикссон [85] теоретически рассмотрел изменение поверхностного натяжения твердого тела при адсорбции частиц из газа и вывел уравнение, которое в используемых здесь обозначениях имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)_{\Phi} = -\tilde{\Gamma} - \left(\frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial \Phi}\right)_{\mu}. \quad (4.4.26)$$

Внешне оно похоже на уравнение (4.4.11), выведенное автором [115] для адсорбции частиц из электролита (обе работы относятся к одному времени). Однако знакомство с содержанием этих уравнений обнаруживает принципиальную разницу. Дело не в агрегатном состоянии среды, а в том, что при

выводе уравнения (4.4.26) газ использован как среда, в которой можно реализовать адсорбцию только одного вещества и которая не проводит тока. Это позволило применить для вывода (4.4.26) концепцию автономной поверхности.

Такая концепция, однако, не эффективна в случае более сложных границ: границы твердое тело—жидкий раствор и тем более границы электрод—электролит, для которой выведено уравнение (4.4.11). Как следствие, поверхностные концентрации, входящие в оба уравнения, различаются количественно и имеют разный физический смысл: в уравнение (4.4.26) входит абсолютный поверхностный избыток $\bar{\Gamma}$, а в уравнение (4.4.11) — относительный поверхностный избыток Γ , зависящий от пропорции между растворителем и растворенным веществом в объеме раствора, как следует из формулы (4.4.9).

Этот пример показывает, что формулы, описывающие свойства границы твердое тело—газ, не могут быть автоматически перенесены на случай границы твердый электрод—жидкий электролит. То же самое относится и к уравнению!

$$\gamma = \sigma + (\partial\sigma/\partial\vartheta)\Gamma, \quad (4.4.27)$$

которое выведено ранее Шаттльвортом для поверхности твердого тела, находящегося в вакууме и не подверженного каким-либо воздействиям извне (σ — работа образования единицы поверхности).

Из всех приведенных здесь уравнений до сих пор удалось экспериментально проверить только выведенное автором уравнение (4.2.9) или, что практически то же самое, уравнение (4.4.12), связывающее изменение поверхностного натяжения твердого тела при изменении потенциала и упругое заряджение межфазного слоя.

§ 4.5. ЭСТАНС И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ИЗБЫТКИ

Рассмотрим связь между производными поверхностного натяжения γ при выборе потенциала φ либо плотности заряда q в качестве независимой электрической переменной. В первом случае

$$\gamma = \gamma(\varphi, \mu, \vartheta), \quad q = q(\varphi, \mu, \vartheta). \quad (4.5.1)$$

Во втором

$$\gamma = \gamma(q, \mu, \vartheta), \quad \varphi = \varphi(q, \mu, \vartheta). \quad (4.5.2)$$

Отсюда

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} = \frac{\partial\gamma}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial\varphi}, \quad (4.5.3)$$

где $\partial q/\partial\varphi = C$ — емкость электрода. Это уравнение определяет связь между φ - и q -эстансом. Так как $C \neq 0$, то $\partial\gamma/\partial\varphi$ и $\partial\gamma/\partial q$ проходят через нуль одновременно. Координаты $\partial\gamma/\partial q$ — φ , в которых приведено большинство результатов настоящей работы, имеют преимущества перед координатами $\partial\gamma/\partial\varphi$ — φ . Размерности $\partial\gamma/\partial q$ и φ одинаковы — обе величины измеряются в вольтах. Это позволяет называть координаты $\partial\gamma/\partial q$ — φ каноническими. В вольтах измеряются также данные метода упругого заряджения, полученные в режиме разомкнутой цепи, $\partial\varphi/\partial\vartheta$, и тепловой эстанс (глава 10), используемый в процессе калибровки для расчета абсолютной величины q -эстанса.

Из (4.5.3)

$$\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi\partial\mu} = \frac{\partial^2\gamma}{\partial q^2} \frac{\partial q}{\partial\mu} \frac{\partial q}{\partial\varphi} + \frac{\partial^2\gamma}{\partial q\partial\mu} \frac{\partial q}{\partial\varphi} + \frac{\partial\gamma}{\partial q} \frac{\partial^2 q}{\partial\varphi\partial\mu}, \quad (4.5.4)$$

$$\frac{\partial^2\gamma}{\partial q\partial\mu} = \frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2} \frac{\partial\varphi}{\partial\mu} \frac{\partial\varphi}{\partial q} + \frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi\partial\mu} \frac{\partial\varphi}{\partial q} + \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} \frac{\partial^2\varphi}{\partial q\partial\mu}. \quad (4.5.5)$$

Поскольку второй член правой части (4.5.4) и сумма первого и третьего членов не обращаются одновременно в нуль в общем случае, то не проходят одновременно через нуль и смешанные производные $\partial^2\gamma/\partial\varphi\partial\mu$ и $\partial^2\gamma/\partial q\partial\mu$ — в противоположность первым производным $\partial\gamma/\partial\varphi$ и $\partial\gamma/\partial q$. Равенство указанных смешанных производных нулю соответствует экстремумам зависимостей $\partial\gamma/\partial\mu$ (φ, μ, ϑ) от φ и $\partial\gamma/\partial\mu$ (q, μ, ϑ) от q . То, что эти экстремумы не достигаются одновременно, вытекает из различия между $\partial\gamma/\partial\mu$ при постоянном φ и $\partial\gamma/\partial\mu$ при постоянном q :

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\mu}(\varphi, \mu, \vartheta) = \frac{\partial\gamma}{\partial q}(q, \mu, \vartheta) \frac{\partial q}{\partial\mu}(\varphi, \mu, \vartheta) + \frac{\partial\gamma}{\partial\mu}(q, \mu, \vartheta), \quad (4.5.6)$$

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\mu}(q, \mu, \vartheta) = \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}(\varphi, \mu, \vartheta) \frac{\partial\varphi}{\partial\mu}(q, \mu, \vartheta) + \frac{\partial\gamma}{\partial\mu}(\varphi, \mu, \vartheta). \quad (4.5.7)$$

Аргументы в скобках здесь указаны для того, чтобы отличить друг от друга случаи $\varphi = \text{const}$ и $q = \text{const}$. При записи вторых производных в (4.5.4) и (4.5.5) и первых производных в (4.5.3) такой необходимости не возникает.

Для определения производных $\partial\gamma/\partial\mu$ (φ, μ, ϑ) и $\partial\gamma/\partial\mu$ (q, μ, ϑ) из данных по измерению этанса целесообразно вначале найти вторые производные $\partial^2\gamma/\partial\varphi\partial\mu$ и $\partial^2\gamma/\partial q\partial\mu$. В условиях, когда φ и μ независимы, что выполняется, например, при адсорбции нейтральных молекул, из опыта известны равновесные зависимости этанс—потенциал $\partial\gamma/\partial\varphi$ — φ , полученные при различных фиксированных значениях μ . Пусть $\partial\gamma/\partial\varphi$ (φ, μ, ϑ) и $\partial\gamma/\partial\varphi$ ($\varphi, \mu + \Delta\mu, \vartheta$) — две такие зависимости при близких значениях химического потенциала адсорбирующихся частиц μ и $\mu + \Delta\mu$. Тогда

$$\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi\partial\mu} = \lim_{\Delta\mu \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\mu} \left[\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}(\varphi, \mu + \Delta\mu, \vartheta) - \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}(\varphi, \mu, \vartheta) \right] \quad (4.5.8)$$

и

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\mu}(\varphi, \mu, \vartheta) = \frac{\partial\gamma}{\partial\mu}(\varphi_c, \mu, \vartheta) + \int_{\varphi_c}^{\varphi} \frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi\partial\mu}(\varphi, \mu, \vartheta) d\varphi. \quad (4.5.9)$$

Постоянная интегрирования известна, например, если φ_c лежит в той области φ , где данное вещество десорбировано, $(\partial\gamma/\partial\mu)_{\varphi=\varphi_c} = 0$. Признаком этой области служит слияние в ней кривых этанс—потенциал, полученных при разных концентрациях адсорбата в растворе, т. е. при разных μ , $\partial(\partial\gamma/\partial\varphi)/\partial\mu \equiv 0$ (см., например, рис. 6.12, з).

Согласно уравнению (4.4.15), найденная таким путем из опыта производная $\partial\gamma/\partial\mu$ (φ, μ, ϑ) определяет сумму поверхностного избытка Γ и его производной по относительному изменению площади ϑ при постоянном потенциале φ :

$$-\frac{\partial\gamma}{\partial\mu}(\varphi, \mu, \vartheta) = \Gamma(\varphi, \mu, \vartheta) + \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta}(\varphi, \mu, \vartheta). \quad (4.5.10)$$

Для отыскания $\partial\gamma/\partial\mu$ (q, μ, ϑ) из экспериментальных данных исходной является зависимость q -этанс—плотность заряда q , $\partial\gamma/\partial q$ — q . Результат может быть получен путем простой замены φ на q в формулах (4.5.8) и (4.5.9). Такую замену, однако, нельзя произвести в формуле (4.5.10), так как аналогом последней, согласно § 4.4, является формула

$$-\frac{\partial\gamma}{\partial\mu}(Q, \mu, \vartheta) = \Gamma(Q, \mu, \vartheta) + \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta}(Q, \mu, \vartheta), \quad (4.5.11)$$

в которой независимой переменной служит полный заряд $Q = q\Omega$, а не плотность заряда q , и производные $\partial\gamma/\partial\mu$ и $\partial\Gamma/\partial\vartheta$ берутся при $Q = \text{const}$.

Заменим в (4.5.11) независимую переменную Q на q . Из $Q = \text{const}$ следует $q + \partial q / \partial \vartheta = 0$. (4.5.12)

Кроме того, $Q = q\Omega = \text{const}$ в сочетании с $\Omega = \text{const}$ ($\vartheta = \text{const}$) эквивалентно условию $q = \text{const}$. Учитывая это, находим из (4.5.11):

$$-\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}(q, \mu, \vartheta) = \Gamma(q, \mu, \vartheta) + \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta}(q, \mu, \vartheta) - q \frac{\partial \Gamma}{\partial q}(q, \mu, \vartheta). \quad (4.5.13)$$

Величина $\partial \Gamma / \partial \vartheta (q, \mu, \vartheta)$ является мерой изменения свойств поверхности при увеличении ее площади. Если свойства поверхности не меняются, как, например, у жидкого ртутного электрода, увеличивающего свою поверхность путем растекания при постоянных φ и μ , то $\partial \Gamma / \partial \vartheta (q, \mu, \vartheta) = 0$. Наоборот, при упругой деформации твердого электрода постоянства φ и μ недостаточно для поддержания свойств поверхности постоянными. При этом в общем случае $\partial \Gamma / \partial \vartheta (q, \mu, \vartheta) \neq 0$, т. е. плотность адсорбированного вещества меняется при упругой деформации.

В противоположность этому величина

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta}(Q, \mu, \vartheta) = \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta}(q, \mu, \vartheta) - q \frac{\partial \Gamma}{\partial q}(q, \mu, \vartheta) \quad (4.5.14)$$

не характеризует прямо влияния упругой деформации на свойства поверхности. Она не обращается в нуль даже на жидком электроде, так как рост поверхности при постоянном полном заряде (цепь электрода разомкнута) сопровождается уменьшением плотности заряда q . Из-за взаимного влияния между q и Γ это приводит к изменению Γ , несмотря на то что при этом жидкий электрод не деформируется упруго. Таким образом, зависимость $\partial \gamma / \partial \varphi - \varphi$, дающая сведения о величине $\partial \Gamma / \partial \vartheta (q, \mu, \vartheta)$, более удобна для анализа влияния упругой деформации на поверхностные явления, чем зависимость $\partial \gamma / \partial q - q$.

Если в опыте используются канонические координаты $\partial \gamma / \partial q - \varphi$, то эстанс $\partial \gamma / \partial q$ рассматривается как функция аргументов φ, μ, ϑ :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q}(\varphi, \mu, \vartheta) = \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}(\varphi, \mu, \vartheta) / \frac{\partial q}{\partial \varphi}(\varphi, \mu, \vartheta). \quad (4.5.15)$$

В этом случае для отыскания $\partial \gamma / \partial \mu (\varphi, \mu, \vartheta)$ измеряются как функции потенциала эстанс $\partial \gamma / \partial q$, емкость C , а также их производные $\partial C / \partial \mu$ и

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial \gamma}{\partial q}(\varphi, \mu, \vartheta) = \lim_{\Delta \mu \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \mu} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial q}(\varphi, \mu + \Delta \mu, \vartheta) - \frac{\partial \gamma}{\partial q}(\varphi, \mu, \vartheta) \right] \neq \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \mu \partial q}. \quad (4.5.16)$$

Дифференцируя обе части (4.5.15) по μ , находим

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial \gamma}{\partial q}(\varphi, \mu, \vartheta) = \left[\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi \partial \mu} \frac{\partial q}{\partial \varphi} - \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \frac{\partial^2 q}{\partial \varphi \partial \mu} \right] / \left(\frac{\partial q}{\partial \varphi} \right)^2. \quad (4.5.17)$$

Отсюда

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \mu \partial q} = C \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial \gamma}{\partial q}(\varphi, \mu, \vartheta) + \frac{\partial \gamma}{\partial q} \frac{\partial C}{\partial \mu}. \quad (4.5.18)$$

Это значение смешанной производной подставляется в (4.5.9).

§ 4.6. СДВИГ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ПРИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Работа выхода электрона в вакуум, а вместе с ней и потенциал нулевого заряда различны у разных металлов [4, 147—159]. Металл до и после упругой деформации — тоже в какой-то степени два разных металла. Следовательно, при упругой деформации точка нулевого заряда в общем случае нес-

колько смещается. По степени влияния на заряд это эквивалентно смещению потенциала недеформируемого электрода. Энергия, вводимая в электрод при упругой деформации, весьма мала (например, по сравнению с энергией при равновеликой тепловой деформации). Это дает основания ожидать, что $|\partial\varphi_0/\partial\theta| \ll 1$ в для потенциала нулевого заряда φ_0 , если изменение работы выхода — единственный источник влияния деформации.

В любом случае сдвиг потенциала нулевого заряда при упругой деформации определяется формулой

$$\frac{\partial\varphi_0}{\partial\theta} = \frac{\partial\varphi}{\partial\theta} \Big|_{\varphi=\varphi_0} = \frac{\partial\gamma}{\partial q} \Big|_{\varphi=\varphi_0}, \quad (4.6.1)$$

т. е. он равен эстансу при $\varphi = \varphi_0$. Сдвига нет, если нуль эстанса совпадает с точкой нулевого заряда. В пределах погрешности измерений такое совпадение наблюдается у ряда металлов. Например, нули эстанса (в шкале н.в.э.) [125]: $-0,56$ в у Pb в $0,01$ N NaF (рис. 1.4, а); $-0,39$ в у Bi в $0,2$ N Na_2SO_4 (рис. 6.3, а в главе 6); $-0,68$ в (анодная обратимая ветвь кривой эстанс — потенциал) и $-0,72$ в (катодная ветвь) у Cd в $0,01$ N NaF (рис. 1.4, б); $-0,74$ в у Ti в 1 N Na_2SO_4 (рис. 1.3, б); $-0,70$ в у Ag в 1 N Na_2SO_4 (рис. 1.1, б). Потенциалы нулевого заряда этих электродов, найденные ранее по минимуму емкости: $-0,56$ в у Pb [147]; $-0,40$ в у Bi [148]; $-0,72$ в у Cd [149]; $(-0,70) \div (-0,75)$ в у Ti [150]; $-0,7$ в у Ag [151]. Одновременное измерение эстанса и емкости на серебре проведено в работе [152].

Всюду здесь, если не оговорено, рассматривается полный заряд единицы поверхности электрода, являющийся термодинамической величиной. Определения полного и свободного зарядов электрода сформулированы Фрумкиным [153]. Основные причины изменения потенциала нулевого заряда при упругой деформации — это изменение адсорбционной способности деформируемого электрода по отношению к частицам, создающим диполи на поверхности электрода, и деформация слоя диполей, уже находящегося на поверхности.

Из данных эстанса, полученных на свинце и висмуте, следует $|\partial\varphi_0/\partial\theta| < 0,03$ в для этих металлов. Однако у Pt в 1 N H_2SO_4 сдвиг точки нулевого заряда велик: $\partial\varphi_0/\partial\theta = -2$ в при $\varphi_0 = +0,3$ в (отн. р.в.э.). Это вызвано деформацией локализованного слоя диполей (хемосорбированная вода), отсутствующего, по-видимому, у Pb и Bi. †

Возможны случаи, когда плотность адсорбированных частиц практически не меняется при упругой деформации адсорбента. Так ведут себя частицы, адсорбированные чисто электростатически и воспринимающие электрод как полупространство с высокой электропроводностью, а не как агрегат отдельных атомов: ионы в диффузной части двойного слоя; ионы, адсорбированные за счет сил изображения; некоторые полярные молекулы. В этих случаях $\partial\varphi_0/\partial\theta$ мало.

Приведенные в литературе экспериментальные данные об изменении работы выхода металлов при деформации относятся к пластической деформации [31, 160] и не могут быть поэтому сопоставлены с найденными здесь величинами $\partial\varphi_0/\partial\theta$, характеризующими влияние упругой деформации.

§ 4.7. НУЛЬ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ПОТЕНЦИАЛА

Наряду с измерениями емкости для определения точки нулевого заряда [4] той же цели можно достичь и несколько иным путем — измеряя вторую гармонику потенциала электрода при заданном синусоидальном токе [125]. Регистрируются кривые $|\partial^2\varphi/\partial q^2| - \varphi$ (рис. 1.5, осциллограммы $|\partial\gamma/\partial q|$ и $|\partial^2\varphi/\partial q^2|$ сняты последовательно на один кадр). В точке нулевого заряда, где емкость $\partial q/\partial\varphi$ проходит через минимум, величина $\partial\varphi/\partial q$ достигает макси-

му и $\partial^2\varphi/\partial q^2$ обращается в нуль. В разбавленных растворах, где такие измерения возможны, преобладающую часть напряжения на электродах составляет омическое падение, пропорциональное току. Оно содержит только первую гармонику и поэтому исключено при регистрации напряжения на частоте, вдвое большей частоты тока.

На рис. 1.5 кривые $|\partial^2\varphi/\partial q^2| - \varphi$ получены путем регистрации напряжения на частоте 1 кГц при частоте тока 0,5 кГц; кривые $\partial\gamma/\partial q$ получены путем регистрации поверхностного натяжения на частоте 3,4 кГц, совпадающей с частотой тока. На осциллограммах рис. 1.5, а, не заходящих в сильно катодную область, потенциалы нулей $\partial\gamma/\partial q$ и $\partial^2\varphi/\partial q^2$ различаются не более, чем на 0,02 в. Гистерезис, наблюдающийся на кривых $\partial\gamma/\partial q - \varphi$ (рис. 1.4, б), есть и на кривых $\partial^2\varphi/\partial q^2 - \varphi$. На рис. 1.5, а нули $\partial^2\varphi/\partial q^2$ соответствуют (слева направо) минимуму емкости в точке нулевого заряда и следующему за ним максимуму емкости. Третий нуль на рис. 1.5, б отвечает горизонтальному участку кривой емкость—потенциал.

Расчет масштаба кривых производится по формуле $\partial^2\varphi/\partial q^2 = 4 [\Delta_2^2\varphi/(\Delta q)^2]$, где $\Delta_2^2\varphi$ — амплитуда второй гармоники потенциала; $\Delta q = \Delta j/\omega$ — амплитуда плотности заряда; Δj — амплитуда плотности тока заряжения; ω — угловая частота тока (§ 11.1).

§ 4.8. НАКЛОН КРИВОЙ ЭСТАНС — ПОТЕНЦИАЛ

Продифференцируем зависимость эстанса $\partial\gamma/\partial q$ от потенциала φ . Используя уравнения (4.5.3) и (4.4.12), находим

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial q} \right) = \frac{\partial}{\partial\varphi} \left[\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} \frac{\partial\varphi}{\partial q} \right] = \frac{\partial}{\partial\varphi} \left[-q - \frac{\partial q}{\partial\varphi} \right] \frac{\partial\varphi}{\partial q} + \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} \frac{\partial}{\partial\varphi} \frac{\partial\varphi}{\partial q}. \quad (4.8.1)$$

После упрощений и введения дифференциальной емкости межфазного слоя $C = \partial q/\partial\varphi$ приходим к выражению для тангенса угла наклона кривой эстанс—потенциал при любом потенциале:

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial q} \right) = -1 - \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial\varphi} + C^2 \frac{\partial\gamma}{\partial q} \frac{\partial^2\varphi}{\partial q^2}, \quad (4.8.2)$$

или (с сокращенными обозначениями производных)

$$\gamma_{q\varphi} = -1 - \zeta_\varphi + C^2 \gamma_q \varphi_{qq}, \quad (4.8.3)$$

где $\zeta_\varphi = \partial\zeta/\partial\varphi = (\partial C/\partial\varphi)/C$. Уравнение (4.8.3) дает возможность вычислить относительное изменение емкости при упругой деформации:

$$\zeta_\varphi = -1 - \gamma_{q\varphi} + C^2 \gamma_q \varphi_{qq}, \quad (4.8.4)$$

поскольку все величины в правой части последнего выражения известны из опыта.

Выше мы видели, что при определенных потенциалах эстанс γ_q и производная φ_{qq} , пропорциональная второй гармонике потенциала, обращаются в нуль. В общем случае эти потенциалы различны. Например, для Cd в 0,01N NaF $\gamma_q = 0$ при $\varphi = -0,68$ в; $\varphi_{qq} = 0$ при $\varphi = -0,66, -0,90, -1,30$ в (отн. н.в.э.) (рис. 1.5, а, правая часть рис. 1.5, б).

В нулях эстанса и в нулях второй гармоники потенциала уравнение (4.8.3) упрощается:

$$\gamma_{q\varphi} = -1 - \zeta_\varphi \quad \text{при } \gamma_q = 0, \quad (4.8.5)$$

$$\gamma_{q\varphi} = -1 - \zeta_\varphi \quad \text{при } \varphi_{qq} = 0. \quad (4.8.6)$$

Например, из рис. 1.5, *a* находим, что при потенциале $\varphi = -0,90$ в, соответствующем одному из нулей φ_{qq} , наклон составляет

$$\gamma_{q\varphi} = -2,6 \quad (\text{Cd}/0,01N \text{ NaF}, \varphi = -0,90 \text{ в}).$$

По формуле (4.8.6) сразу определяем

$$\zeta_s = +1,6 \quad (\text{Cd}/0,01N \text{ NaF}, \varphi = -0,90 \text{ в}).$$

Отсюда следует вывод, что на кадмии упругое растяжение увеличивает емкость двойного слоя.

Вычислим теперь последний член правой части (4.8.3) на удалении от нулей γ_q и φ_{qq} , например, при $\varphi = -0,73$ в. Из осциллограмм γ_q и φ_{qq} , показанных на рис. 1.5, *a*, находим $\gamma_q = +0,2$ в, $\varphi_{qq} = +3 \cdot 10^9$ в·см⁴/кул² (отрицательнее своего наиболее катодного нуля $\varphi = -0,68$ в этанс γ_q положителен; φ_{qq} положительно в интервале между нулем $\varphi = -0,66$ в в точке нулевого заряда и соседним более катодным нулем $\varphi = -0,90$ в). Емкость C при потенциале $\varphi = -0,73$ в близка к $2 \cdot 10^{-5}$ ф/см². Таким образом,

$$C^2 \gamma_q \varphi_{qq} = +0,2 \quad (\text{Cd}/0,01N \text{ NaF}, \varphi = -0,73 \text{ в}).$$

Из расчета видно, что влияние последнего члена (4.8.3) на наклон кривой этанс—потенциал мало, причем при $\varphi = -0,73$ в он уменьшает абсолютную величину наклона.

В равновесных условиях нулям второй гармоники потенциала соответствуют экстремумы емкости. Поэтому формулу (4.8.6) можно применять исходя из кривых емкость—потенциал или ток заряжения—потенциал. Например, на платине в 1N H₂SO₄ в водородной области потенциалов есть три экстремума тока заряжения (рис. 1.6, *a*) и соответственно три экстремума емкости. Один из них — минимум — достигается почти при том же потенциале ($\varphi = +0,20$ в отн. р.в.э.), что и максимум этанса, в котором наклон равен нулю ($\gamma_{q\varphi} = 0$). Используя уравнение (4.8.6), находим отсюда

$$\zeta_s = -1 \quad (\text{Pt}/1N \text{ H}_2\text{SO}_4, \varphi_r = +0,20 \text{ в}).$$

На графике рис. 2.6 для той же системы даны значения плотности заряда q и ее изменения при упругой деформации $\partial q / \partial \vartheta$, откуда

$$(\partial q / \partial \vartheta) / q = +2,5 \quad (\text{Pt}/1N \text{ H}_2\text{SO}_4, \varphi_r = +0,20 \text{ в}).$$

В данном случае емкость и плотность заряда меняются при упругой деформации противоположным образом.

Характерные точки $\gamma_q = 0$ и $\varphi_{qq} = 0$ упрощают определение ζ_s . Не составляет труда, однако, найти ζ_s при любом потенциале по формуле (4.8.3).

§ 4.9. ЭТАНС ДИФфуЗНОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ

При потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда электрода, силы электростатического притяжения между электродом и ионной обкладкой двойного слоя слабы. При этих потенциалах в разбавленных растворах электролитов тепловое движение ионов мешает значительной части ионов обкладки расположиться вплотную к электроду. Утолщение ионной обкладки равносильно уменьшению емкости двойного слоя. Эту емкость можно представить в виде последовательно соединенных емкости C_e плотной части двойного слоя и емкости C_s диффузной части [161—166]:

$$C = \frac{C_e C_s}{C_e + C_s}, \quad (4.9.1)$$

причем C_e , C_s и C представляют собой емкости, отнесенные к единице площади истинной поверхности электрода.

В случае z — z -зарядного электролита C_s проходит через минимум при потенциале нулевого заряда [161—163],

$$C_{sm} = \min C_s = \xi \sqrt{a}, \quad \xi = zF \sqrt{\varepsilon/2\pi RT}, \quad (4.9.2)$$

где a — концентрация электролита; ε — диэлектрическая постоянная раствора; F — число Фарадея; R — газовая постоянная; T — температура. Для водных растворов при 20°C $\xi = 228,5z \text{ мкф/см}^2$, если a выражено в молях на литр [164]. В системах, не осложненных хемосорбцией на электроде (как, например, свинец, кадмий, висмут в растворах фтористого натрия) емкость C_e вблизи точки нулевого заряда близка к емкости, наблюдаемой в тех же условиях на жидкой ртути: 30 мкф/см^2 при 20°C [165].

Рассмотрим случай, когда текучесть жидкого электролита сохраняется до его границы с плотной частью двойного слоя.

Поскольку диффузный слой целиком находится в текучей среде, упругая деформация электрода не меняет его параметров и емкость C_s зависит только от $\varphi - \varphi_0$, где φ_0 — потенциал нулевого заряда; $C_s = C_s(\varphi - \varphi_0)$. Отсюда

$$\frac{\partial C_s}{\partial \vartheta} = - \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \vartheta}. \quad (4.9.3)$$

При $\varphi = \varphi_0$ емкость C_s минимальна и $\partial C_s / \partial \varphi = 0$. Следовательно,

$$\frac{\partial C_s}{\partial \vartheta} = 0 \quad \text{при } \varphi = \varphi_0. \quad (4.9.4)$$

Учитывая это и дифференцируя обе части равенства (4.9.1) по ϑ , находим относительное изменение емкости электрода в результате упругой деформации при $\varphi = \varphi_0$,

$$\zeta_{e\vartheta} = \frac{C_{sm}}{C_{em} + C_{sm}} \zeta_{e\vartheta} \quad \text{при } \varphi = \varphi_0, \quad (4.9.5)$$

где $\zeta_{e\vartheta} = (\partial C_e / \partial \vartheta) / C_e$ и C_{em} — значение C_e при $\varphi = \varphi_0$. Подставим найденное значение $\zeta_{e\vartheta}$ в уравнение (4.8.3) при $\varphi = \varphi_0$ ($\varphi_{qq} = 0$),

$$\gamma_{q\varphi} = -1 - \frac{C_{sm}}{C_{em} + C_{sm}} \zeta_{e\vartheta} \quad \text{при } \varphi = \varphi_0. \quad (4.9.6)$$

С учетом (4.9.2) приходим к зависимости наклона кривой эстанс—потенциал в точке нулевого заряда от концентрации электролита a ,

$$\gamma_{q\varphi} = -1 - \frac{\xi \sqrt{a}}{C_{em} + \xi \sqrt{a}} \zeta_{e\vartheta} \quad \text{при } \varphi = \varphi_0, \quad (4.9.7)$$

причем C_{em} и $\zeta_{e\vartheta}$ от a не зависят. Таким образом, при разбавлении электролита наклон кривой эстанс—потенциал в точке нулевого заряда стремится к -1 :

$$\gamma_{q\varphi} \rightarrow -1 \quad \text{при } a \rightarrow 0 \text{ и } \varphi = \varphi_0. \quad (4.9.8)$$

Этот результат сохраняется и в случае несимметричных ($z-z'$ -зарядных) электролитов с той разницей, что потенциал φ_0 заменяется на несколько отличный от него потенциал минимума емкости при бесконечном разбавлении.

Разбавление меняет наклон $\gamma_{q\varphi}$ при $\varphi = \varphi_0$, но не смещает нуля эстанса. На удалении от φ_0 кривые $\gamma_{q\varphi} - \varphi$ до и после разбавления совпадают. Уменьшение (в случае кадмия) наклона $\gamma_{q\varphi}$ при $\varphi = \varphi_0$ компенсируется увеличением наклона $\gamma_{q\varphi}$ в промежуточной области $\varphi_1 > \varphi > \varphi_2$, где φ_1 и φ_2 — следующие после φ_0 нули φ_{qq} . Действительно, в этой области $\varphi_{qq} < 0$. Вместе с тем $\gamma_q > 0$ при $\varphi_0 > \varphi > \varphi_2$. Таким образом, в уравнении (4.8.3)

$C^2 \gamma_q \varphi_{qq} < 0$ при $\varphi_1 > \varphi > \varphi_2$. Так как и остальные слагаемые правой части (4.8.3) отрицательны, то последнее неравенство как раз соответствует увеличению наклона кривой $\gamma_q - \varphi$ в данной области. В нуле φ_{qq} при $\varphi = \varphi_1$ наклоны кривых до и после разбавления совпадают.

В смежной области $\varphi_0 > \varphi > \varphi_1$ выполняется обратное неравенство, $\varphi_{qq} > 0$, что приводит к уменьшению наклона и удлиняет тем самым участок кривой $\gamma_q - \varphi$ с наклоном, близким к единице. Минимальная протяженность этого участка определяется шириной минимума емкости и составляет не менее 0,1 в, что достаточно для измерений наклона. Кривая наклона $\gamma_{q\varphi} - \varphi$ может быть получена автоматически с помощью электронного дифференцирующего блока (§ 13.5).

Интересной особенностью кривой наклона $\gamma_{q\varphi} - \varphi$ вблизи точки нулевого заряда по сравнению с кривой емкости $C - \varphi$ является то, что: 1) по мере разбавления $\gamma_{q\varphi}$ стремится к пределу (-1) , отличному от нуля; 2) этот предел не зависит от состава электролита, его температуры, диэлектрической постоянной и является, таким образом, удобной константой в сравнительных измерениях, если выполнено условие текучести.

В первую очередь отсюда следует естественный способ определения масштаба осциллограмм этанс—потенциал. В отличие от теплового моделирования поверхностного натяжения (глава 10) этот способ не требует учета шероховатости поверхности электрода, поскольку эталон (переменное натяжение диффузного слоя) и сравниваемая величина (переменное натяжение поверхности электрода) действуют вдоль одной и той же — в макроскопическом смысле — шероховатой поверхности. С другой стороны, определение наклона кривой $\gamma_q - \varphi$ с помощью теплового моделирования и сопоставление этого наклона с единицей дают возможность определить из опыта отношение дифференциального и интегрального факторов шероховатости (§ 9.6).

Для определения масштаба кривой этанс—потенциал, $\gamma_q - \varphi$, вначале определяется масштаб кривой наклона, $\gamma_{q\varphi} - \varphi$. Обозначим через m ординату кривой $\gamma_{q\varphi} - \varphi$ при $\varphi = \varphi_0$, измеренную в условных единицах, например, в миллиметрах. Тогда при $\varphi = \varphi_0$

$$\gamma_{q\varphi} = m/\mu, \quad (4.9.9)$$

где μ — масштаб (количество миллиметров на единицу наклона). Используя (4.9.7), находим

$$\mu = \frac{m}{\gamma_{q\varphi}} = \frac{-m}{1 + n \zeta_{e\varphi}}, \quad (4.9.10)$$

где

$$n = \frac{\xi \sqrt{V_a}}{C_{em} + \xi \sqrt{V_a}}. \quad (4.9.11)$$

Таким образом, $\mu = -m$ с точностью до $n \zeta_{e\varphi}$ при малых a . Например, при $a = 10^{-4} M$ ($C_{sm} = 2,3 \text{ мкф/см}^2$), $C_{em} = 30 \text{ мкф/см}^2$ и $\zeta_{e\varphi} = 1$ точность равенства $\mu = -m$ составляет 7%.

При умеренном разбавлении для точного определения масштаба достаточно использовать результаты двух измерений m при разных концентрациях, a_1 и a_2 . Соответствующие значения m и n обозначим m_1 , n_1 и m_2 , n_2 . Перепиывая уравнение (4.9.7) в виде

$$m = (-1 - n \zeta_{e\varphi}) \mu, \quad (4.9.12)$$

находим из него

$$\mu = \frac{n_1 m_2 - n_2 m_1}{n_2 - n_1}. \quad (4.9.13)$$

Из (4.9.12) следует также уравнение

$$\mu = n \frac{dm}{dn} - m, \quad (4.9.14)$$

полезное при малых изменениях концентрации. Это уравнение может быть заменено более простым,

$$\mu = 2a \frac{dm}{da} - m \quad (4.9.15)$$

с точностью порядка $(\xi \sqrt{a/C_{em}})^2$.

После того как найден масштаб μ , определяется наклон какого-либо участка кривой $\gamma_q - \varphi$. Затем из этого наклона и из известного масштаба по оси φ рассчитывается масштаб по оси γ_q .

Экстремумы на кривых $C - \varphi$ и $\gamma_{q\varphi} - \varphi$ при потенциале нулевого заряда различны по своему происхождению и не обуславливают друг друга. Минимум емкости C вызван утолщением диффузного слоя. Экстремум наклона $\gamma_{q\varphi}$ вызван выходом ионной части двойного слоя из-под влияния упругой деформации. Последнее может произойти не только в результате утолщения диффузного слоя, но также в результате ослабления связи между адсорбированными частицами электролита и электродом при малой плотности заряда на электроде — даже в концентрированном растворе, когда диффузного слоя нет и емкость через минимум не проходит (§ 4.12). С другой стороны, если упругая деформация не влияет на плотность заряда в концентрированном растворе и наклон $\gamma_{q\varphi}$ поэтому равен -1 в некоторой области потенциалов, то его значение при разбавлении не меняется и экстремум на кривой $\gamma_{q\varphi} - \varphi$ не возникает, несмотря на то что на кривой $C - \varphi$ в этих условиях минимум появляется.

Наряду с кривой $\gamma_{q\varphi} - \varphi$ (для производной $\gamma_{q\varphi} \equiv \partial^2 \gamma / \partial q \partial \varphi$) могут быть сняты кривые $\gamma_{qq} - \varphi$, $\varphi_{\varphi\varphi} - \varphi$, $\gamma_{qqq} - \varphi$, $\gamma_{\varphi\varphi\varphi} - \varphi$ (для производных $\gamma_{qq} \equiv \partial^2 \gamma / \partial q^2$, $\gamma_{\varphi\varphi} \equiv \partial^2 \gamma / \partial \varphi^2$, $\gamma_{qqq} \equiv \partial^3 \gamma / \partial q^3$, $\gamma_{\varphi\varphi\varphi} \equiv \partial^3 \gamma / \partial \varphi^3$). Указанные производные получаются непосредственно из опыта при регистрации колебаний поверхностного натяжения на кратных и комбинационных частотах (§ 11.3).

Соотношения $\gamma_{qq} = \gamma_{q\varphi}/C$ и $\gamma_{\varphi\varphi} = \gamma_{q\varphi}C$ в сочетании с результатом (4.9.8) приводят к следующим закономерностям:

$$\gamma_{qq} \rightarrow 1/C \rightarrow \infty \quad \text{при } a \rightarrow 0 \text{ и } \varphi = \varphi_0, \quad (4.9.16)$$

$$\gamma_{\varphi\varphi} \rightarrow C \rightarrow 0 \quad \text{при } a \rightarrow 0 \text{ и } \varphi = \varphi_0. \quad (4.9.17)$$

Таким образом, при потенциале нулевого заряда в разбавленных растворах на кривой $\gamma_{qq} - \varphi$ должен быть острый пик, высота которого неограниченно увеличивается по мере разбавления. Там же на кривой $\gamma_{\varphi\varphi} - \varphi$ должен быть минимум. Если $\gamma_{q\varphi}$ не имеет экстремума при $\varphi = \varphi_0$, то потенциал максимума γ_{qq} несколько смещается от φ_0 . Эта погрешность при разбавлении стремится к нулю. Кроме того, ее легко учесть, сравнивая кривые $\gamma_{qq} - \varphi$ и $\gamma_{q\varphi} - \varphi$ (либо $\gamma_q - \varphi$). Считая с указанной точностью, что потенциал максимума γ_{qq} совпадает с φ_0 , мы можем записать для разбавленных растворов

$$\gamma_{qqq} = 0 \quad \text{при } \varphi = \varphi_0. \quad (4.9.18)$$

Для определения φ_0 в сильно разбавленных растворах более подходят величины γ_q и γ_{qqq} , регистрация которых не сопряжена с какими-либо побочными эффектами, и величина $\gamma_{q\varphi}$, если она определяется дифференцированием зависимости $\gamma_q - \varphi$.

§ 4.10. ПУТИ ВЛИЯНИЯ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПЛОТНОСТЬ ЗАРЯДА

Плотность заряда электрода при некотором потенциале составляет

$$q = \int_{\varphi_0}^{\varphi} C d\varphi, \quad (4.10.1)$$

где φ_0 — потенциал нулевого заряда. Емкость $C = \partial q / \partial \varphi$ зависит от φ . Если в двойном электрическом слое есть локально адсорбированные частицы, то упругая деформация электрода меняет их состояние и за счет этого влияет на емкость. Если таких частиц нет, то емкость электрода зависит лишь от разности потенциалов $\psi = \varphi - \varphi_0$ (в этом случае кривые $C - \psi$ у металлов с разными φ_0 совпадают [153]). Представим в общем случае зависимость C от φ и ϑ в виде:

$$C = C(\psi, \vartheta) = C[\varphi - \varphi_0(\vartheta), \vartheta], \quad (4.10.2)$$

где φ_0 также зависит от ϑ (§ 4.6), а φ задано извне и от ϑ не зависит. Необходимое условие отсутствия локализованной адсорбции:

$$\frac{\partial C}{\partial \vartheta}(\psi, \vartheta) = 0. \quad (4.10.3)$$

Для q имеем:

$$q = \int_{\varphi_0}^{\varphi} C[\varphi - \varphi_0(\vartheta), \vartheta] d\varphi, \quad (4.10.4)$$

откуда

$$\frac{\partial q}{\partial \vartheta} = \int_{\varphi_0}^{\varphi} \left(\frac{\partial C}{\partial \vartheta} - \frac{\partial C}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \vartheta} \right) d\varphi - C_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \vartheta}. \quad (4.10.5)$$

Здесь учтено равенство $\partial C / \partial \psi = \partial C / \partial \varphi$ и введено обозначение $C_0 = C(0, \vartheta)$. Этанс определяется уравнением:

$$\gamma_a = \frac{1}{C} \left(-q - \frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right). \quad (4.10.6)$$

Перечислим факторы, дающие вклад в величину $\partial q / \partial \vartheta$. Они расположены в порядке возрастания сложности. Предыдущие факторы могут действовать без последующих, но не наоборот. Выделим два случая: нелокализованную и локализованную адсорбции.

Нелокализованная адсорбция

Внутриэлектродный фактор — изменение дипольного скачка χ_m в поверхностном слое электрода при упругой деформации. Действует во всех случаях, в том числе в отсутствие локально адсорбированных частиц на электроде. Рассмотрим последний случай более подробно. Так как в этих условиях нет иных причин для изменения φ_0 , кроме изменения χ_m , то

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \chi_m}{\partial \vartheta}. \quad (4.10.7)$$

Пусть электродом является металл. Вследствие высокой концентрации носителей тока в металле электрическое поле межфазного слоя внутрь электрода не проникает [167]. Полная экранировка поверхности достигается выходом на нее относительно малого количества носителей. Поэтому изменение потенциала электрода, сопровождающееся изменением поля, не в состоянии

существенно нарушить исходное распределение зарядов в двойном слое внутри металла. Скачок χ_m и, следовательно, величина $\partial\chi_m/\partial\phi$ не зависят от потенциала металлического электрода. Данные об автоэлектронной эмиссии металлов в вакууме [168, 169] подтверждают, что такое положение сохраняется вплоть до полей 10^7 в/см, которые в случае границы электрод—электролит соответствуют смещению потенциала на 1 в от точки нулевого заряда.

Таким образом, для металлических электродов

$$\frac{\partial}{\partial\phi} \left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\phi} \right) = \frac{\partial}{\partial\phi} \left(\frac{\partial\chi_m}{\partial\phi} \right) = 0. \quad (4.10.8)$$

Подставляя (4.10.3) в (4.10.5) и используя независимость $\partial\varphi_0/\partial\phi$ от ϕ , находим для данного случая

$$\frac{\partial q}{\partial\phi} = -C \frac{\partial\chi_m}{\partial\phi}. \quad (4.10.9)$$

Тогда из (4.10.6) следует

$$\gamma_q = -\frac{q}{C} + \frac{\partial\chi_m}{\partial\phi} \quad (4.10.10)$$

— уравнение для эстанса на металле в отсутствие локализованной адсорбции. Дифференцируя его по ϕ и представляя C как $1/(\partial\phi/\partial q)$, находим наклон кривой эстанс—потенциал

$$\gamma_{q\phi} = -1 - qC \frac{\partial^2\varphi}{\partial q^2}. \quad (4.10.11)$$

Этот результат не применим к полупроводникам с низкой концентрацией носителей тока.

Локализованная адсорбция

Следующие факторы действуют только в условиях локализованной адсорбции.

Геометрический фактор — изменение толщины упругой прослойки между ионной и электродной обкладками межфазного слоя. Такая прослойка может быть образована локально адсорбированными молекулами растворителя. При растяжении электрода вдоль поверхности толщина прослойки h уменьшается и емкость увеличивается, $\zeta_s = (\partial C/\partial\phi)/C = -(\partial h/\partial\phi)/h$. Если бы упругая среда между обкладками была бы изотропной, то уменьшение h определялось бы коэффициентом Пуассона ν , $0 < \nu < 0,5$. При этом мы бы имели $\zeta_s = \nu/(1 - \nu)$, т. е. $0 < \zeta_s < 1$. Однако адсорбированные монослои существенно анизотропны. Чтобы выделить влияние этого фактора, необходимо в уравнении (4.10.5) положить $\partial\varphi_0/\partial\phi = 0$,

$$\frac{\partial q}{\partial\phi} = \int_{\varphi_0}^{\phi} \frac{\partial C}{\partial\phi} d\phi, \quad (4.10.12)$$

и подставить $\partial C/\partial\phi = -C(\partial h/\partial\phi)/h$. При $\phi = \varphi_0$ вклад этого фактора в эстанс обращается в нуль, т. е. он не может быть причиной смещения нуля эстанса из точки нулевого заряда. Однако он влияет на наклон кривой эстанс—потенциал (увеличивая его на ζ_s в нулях γ_q и ϕ_{qq} , § 4.8). Соблюдается условие $q(\partial q/\partial\phi) \geq 0$.

Диэлектрический фактор — изменение эффективной диэлектрической постоянной прослойки ϵ . Рост ϵ при растяжении электрода оказывает то же действие, что уменьшение h — увеличивает емкость и наклон кривой эс-

танс—потенциал, не смещая нуля эстанса. В формулу (4.10.12) следует подставить $\partial C/\partial \Phi = C (\partial \epsilon/\partial \Phi)/\epsilon$.

Дипольный фактор — изменение дипольного момента и расположения локально адсорбированных диполей в межфазном слое при деформации электрода. Изменение плеча диполей в общем случае отличается от изменения толщины диэлектрической прослойки, если даже прослойка образована эти-ми диполями (§ 6.5). Этот фактор сдвигает нуль эстанса. В формулу (4.10.5) следует подставить $\partial \Phi_0/\partial \Phi = \partial \chi_d/\partial \Phi$, где χ_d — скачок потенциала в слое диполей. Если число диполей не зависит от потенциала, то $\partial (\partial \Phi_0/\partial \Phi)/\partial \Phi = 0$, и формула (4.10.5) упрощается, однако $\partial C/\partial \Phi \neq 0$.

Энергетический фактор — изменение сродства электрода к хемосорбирующимся частицам при упругой деформации. Если эти частицы — ионы, то их заряд участвует в суммарном притоке заряда, вызванном деформацией электрода. Если при хемосорбции образуются диполи, то изменение скачка потенциала при их деформации компенсируется электростатической адсорбцией — притоком зарядов на обкладки двойного слоя. Рассматриваемый фактор сдвигает нуль эстанса и меняет наклон. Он имеет основное значение при адсорбции водорода на металлах (глава 8), причем $\partial q/\partial \Phi \approx \partial \alpha/\partial \Phi$, где α — поверхностная плотность заряда, израсходованного на разряд ионов водорода.

§ 4.11. ПРИЗНАК ЛОКАЛИЗОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

В отсутствие локализованной адсорбции на металле из уравнения (4.10.11) следует:

$$\gamma_{q\Phi} = -1 \text{ при } q = 0 \quad \text{или} \quad \Phi_{qq} = 0 \quad (4.11.1)$$

— равенство наклона кривой эстанс—потенциал единице в точке нулевого заряда или в нулях второй гармоники потенциала — необходимый признак отсутствия локализованной адсорбции. Отличие наклона от единицы в этих точках — достаточный признак локализованной адсорбции.

Среди упомянутых точек нет нуля эстанса. Для нелокализованной адсорбции из (4.10.9) следует

$$\zeta_0 = \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial \Phi} = \frac{1}{C} \frac{\partial}{\partial \Phi} \left(\frac{\partial q}{\partial \Phi} \right) = - \frac{\partial \chi_m}{\partial \Phi} \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial \Phi}. \quad (4.11.2)$$

Подставив это в (4.8.5) и учитывая (4.10.7), приходим к равенству, которое выполняется в нуле эстанса:

$$\gamma_{q\Phi} = -1 + \frac{\partial \Phi_0}{\partial \Phi} \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial \Phi} \quad \text{при } \gamma_q = 0. \quad (4.11.3)$$

В данных условиях величина $\partial \Phi_0/\partial \Phi$ не превышает 0,03 в (§ 4.6); величина $(\partial C/\partial \Phi)/C$ имеет порядок 1 в. Второе слагаемое мало и $\gamma_{q\Phi} \approx -1$ при $\gamma_q = 0$. Этот результат — следствие близости точки $\gamma_q = 0$ к точке $q = 0$, в которой выполняется точное равенство $\gamma_{q\Phi} = -1$. Таким образом, в отсутствие локализованной адсорбции на металлическом электроде кривая γ_q — Φ проходит через нуль под углом 45°, если масштабы осей γ_q и Φ одинаковы. Последняя формулировка признака удобна тем, что оба используемых в ней параметра — наклон и место, где он должен быть измерен, — есть на кривой эстанс—потенциал.

Если адсорбированные частицы участвуют в упругой деформации электрода, то их адсорбцию мы будем называть упругой. В противном случае адсорбцию будем называть пластической. По существу упругая адсорбция эквивалентна локализованной, а пластическая — нелокализованной. Однако вводимые термины полнее отражают влияние упругой деформации, кото-

рое не ограничивается изменением поверхностной плотности посадочных мест при мономолекулярной адсорбции. Локализация частиц на электроде реализуется по-разному. В одних случаях частицы прочно закреплены на своих местах (например, необратимая адсорбция атомов кислорода на платине), в других случаях способны легко мигрировать с места на место (обратимая адсорбция водорода на платине при средних заполнениях).

Изменение количества мест на единицу площади при упругой деформации происходит одинаково в обоих случаях. Однако из экспериментальных данных по адсорбции водорода на платине (глава 8) следует, что важна не столько геометрия заполнения, сколько энергия взаимодействия электрода с адсорбированным водородом, которая возрастает в результате упругого заряжения платины. В итоге количество атомов водорода и количество посадочных мест (пропорциональное количеству поверхностных атомов платины), отнесенные к единице площади, меняются при упругой деформации противоположным образом.

Указанные примеры подходят под определение упругой адсорбции. Упруго адсорбированными являются также полимолекулярные слои со структурой, которая индуцирована веществом электрода, и при определенных условиях — продукты внедрения посторонних атомов в поверхностную область электрода [170]. Упругая адсорбция возможна и на жидком электроде. Она только не проявляет себя в обычных условиях. Если по какому-либо признаку установлено, что адсорбция является упругой, то это означает, что взаимодействие между электродом и частицами не сводится к электростатическому притяжению частиц однородным проводящим полупространством и что на состоянии частиц отражаются свойства и дискретное строение вещества электрода.

Один из основных компонентов межфазного слоя на границе электрода с раствором — молекулы растворителя, например, воды. Их адсорбция изучена мало. Даже у наиболее исследованных твердых электродов, таких, как Pb, Cd, Bi, отсутствуют сведения о том, ведут ли себя молекулы воды только как диполи, электростатически притягиваемые и ориентируемые заряженной поверхностью электрода как однородной плоскостью, или же образуют связи с отдельными атомами электрода и тем самым отдают предпочтение определенным местам на поверхности. В первом из указанных случаев вода адсорбирована пластически, во втором — упруго — различие, которое метод эстанса должен почувствовать.

Для решения этого вопроса эстанс измерен на разных металлах в водных растворах NaF. Известно [4, 154], что из-за малых радиусов ионы Na^+ и F^- не адсорбируются специфически, т. е. сохраняют свои гидратные оболочки и не нарушают гидратной оболочки электрода. В этих условиях упруго адсорбированным компонентом может быть только вода. У свинца в 0,01 N NaF наклон кривой эстанс—потенциал $\gamma_{q\varphi}$ вблизи нуля эстанса равен -1 (рис. 1.4, а). Однако на кадмии в 0,01 N NaF наклон $\gamma_{q\varphi}$ в окрестности нуля эстанса близок к -3 (рис. 1.4, б). Отсюда следует, что вода на кадмии адсорбирована упруго, с образованием связей между молекулами воды и отдельными атомами электрода.

Если на одном и том же металле в разных средах получены кривые эстанс—потенциал с разными наклонами в нуле, то это различие может быть вызвано только локализованной адсорбцией, по крайней мере, в одной из сред. Эффект изменения наклона показан на рис. 1.4, а, где после снятия кривой на свинце в 0,01 N NaF к тому же раствору при потенциале $-0,9$ в добавлено 0,02 N Na_2SO_4 .

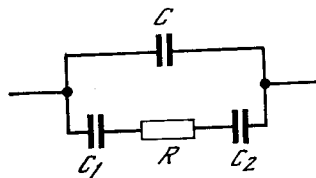
В некоторых случаях, по-видимому, возможна локализованная адсорбция полимолекулярной пленки жидкости на твердом теле, погруженном в эту жидкость. Такая пленка обладает упорядоченной структурой, индуцирован-

ной поверхностью твердого тела, но сохраняет свойственные жидкости дефекты в виде мигрирующих пустот. В такой пленке должна располагаться примыкающая к электроду часть диффузного двойного слоя. Поскольку в случае жидкого диффузного слоя предельный наклон $\gamma_{\text{эф}}$ в нуле эстанса при разбавлении равен -1 (§ 4.9), то признаком существования указанной пленки является нарушение этой закономерности.

§ 4.12. ЭЛЕКТРОД В СЛАБОПРОВОДЯЩЕЙ СРЕДЕ

Рассмотрим два одинаковых электрода, между которыми находится сильно разбавленный электролит. К электродам приложено переменное напряжение, а их средний потенциал относительно электролита поддерживается одинаковым. Схема такой системы показана на рис. 4.1, где C и R — межэлектродные емкость и сопротивление; $C_1 = C_2 = C_0$ — емкость двойного

Рис. 4.1. Эквивалентная схема электродов со слабопроводящей средой между ними



слоя на каждом электроде. На низких частотах переменный ток, заданный через электроды, расходуется в основном на зарядение емкостей C_0 , а на высоких частотах — на зарядение емкости C . Так как C на несколько порядков меньше, чем C_0 , то переходная область частот определяется постоянной времени

$$\tau = RC = \tau \epsilon, \quad (4.12.1)$$

где r — удельное сопротивление электролита; ϵ — диэлектрическая постоянная электролита. Например, для разбавленного водного раствора с $r = 10^6$ ом·см и $\epsilon = 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}$ ф/см имеем $\tau = 0,72 \cdot 10^{-5}$ сек. Это соответствует частоте $f_k = 1/2\pi\tau = 22$ кГц, на которой сопротивление емкости C переменному току равно R .

Двойной слой обладает определенным временем релаксации, которое требуется для установления его стационарного состояния. Если при высокой концентрации электролита в растворе есть электронейтральное поверхностно-активное вещество, то время релаксации определяется скоростью диффузии этого вещества к электроду. В рассматриваемых условиях, когда содержание ионов в растворе незначительно, время релаксации зависит также от скорости диссоциации растворителя на ионы вблизи электрода.

Если время релаксации двойного слоя меньше периода переменного поля, то для состояния двойного слоя не имеет значения, по какому пути идет ток — через сопротивление R (низкие частоты) или через емкость C (высокие частоты), — лишь бы была фиксирована амплитуда количества электричества Δq , проходящего через цепь. Эта амплитуда является также и амплитудой плотности заряда на электроде единичной площади. Приращение заряда электрода компенсируется соответствующим изменением заряда ионной обкладки двойного слоя, и пространственный заряд, ответственный за поле в электролите между электродами, оказывается вытесненным в электролит. Значение эстанса каждого электрода, измеренное в этих условиях на частоте поля, должно быть таким же, как и в стационарных условиях. Рассматриваемый опыт отличается от стационарного наличием нескомпенсированного переменного пространственного заряда в приэлектродных слоях электролита и соответствующими силами электростатического взаимодействия (отталкивание

вдоль каждого из электродов и притяжение между электродами). Однако среднее значение этого заряда равно нулю, в процессе колебаний знак его меняется. Поэтому указанные силы меняются с частотой, вдвое большей частоты поля и не препятствуют измерению эстанса.

Если время релаксации больше периода поля, то заряд обеих обкладок двойного слоя не успевает измениться на Δq . Эстанс является неравновесным. Нескомпенсированный пространственный заряд по-прежнему не препятствует измерениям. В пределе двойной слой не меняется вовсе и нескомпенсирован весь заряд Δq , который тем не менее продолжает давать вклад в эстанс (иной, чем при равновесии).

Рассмотренная система является промежуточной между поляризуемым электродом в умеренно разбавленном электролите, где ток затрачивается на заряджение двойного слоя, и электродом в вакууме, где изменение заряда двойного слоя за счет протекания тока исключено.

§ 4.13. О ВЛИЯНИИ ЗАРЯДА

НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ВАКУУМЕ

Рассмотрим плоский конденсатор, составленный из пластин 1 и 2 с работами выхода Φ_{01} и Φ_{02} . Пластины скреплены между собой. В зазоре между ними поддерживается вакуум. Пусть конденсатор заряжен и потенциал пластины 1 относительно потенциала пластины 2 равен Φ . Необходимая для этого плотность заряда q на каждой из пластин составляет

$$q = C (\Phi - \Phi_{01} + \Phi_{02}), \quad (4.13.1)$$

где C — удельная емкость конденсатора, отнесенная к единице площади пластин. Пусть вначале пластины изолированы и полный заряд Q каждой из них остается постоянным,

$$Q = q\Omega = \text{const}, \quad (4.13.2)$$

где Ω — рабочая площадь пластины 1. Пусть пластина 1 растягивается так, что зазор между пластинами и, следовательно, удельная емкость C не меняются. Пластина 2 при этом неподвижна. Из (4.13.2)

$$\frac{\partial Q}{\partial \Omega} = q + \frac{\partial q}{\partial \Omega} \Omega = q + \frac{\partial q}{\partial \Phi} = 0, \quad (4.13.3)$$

где Φ — относительное изменение площади при упругой деформации пластины 1. Из (4.13.1)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \Phi} = \frac{1}{C} \frac{\partial q}{\partial \Phi} + \frac{\partial \Phi_{01}}{\partial \Phi}, \quad (4.13.4)$$

или, ввиду (4.13.3),

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \Phi} = \frac{\partial \Phi_{01}}{\partial \Phi} - \frac{q}{C} \quad (4.13.5)$$

и

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \Phi} = \frac{\partial \Phi_{01}}{\partial \Phi} - \Phi + \Phi_{01} - \Phi_{02}. \quad (4.13.6)$$

Обозначим через γ натяжение пластины 1 в направлении, параллельном пластине 2. На опыте эти силы могут быть отделены от сил притяжения между пластинами, направленных нормально плоскости пластин. Изменение γ с q и Φ с Φ — взаимно обратные эффекты, связанные соотношением $\partial \gamma / \partial q = \partial \Phi / \partial \Phi$. Отсюда и из (4.13.6) [130, 131]:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \frac{\partial \Phi_{01}}{\partial \Phi} - (\Phi - \Phi_{01} + \Phi_{02}). \quad (4.13.7)$$

Измеряемая на опыте величина $\partial\gamma/\partial q$ складывается из двух частей. Сумма $\Phi - \Phi_{01} + \Phi_{02} = q/C$ имеет электростатическое происхождение. Тангенциальная сила, вызванная отталкиванием между одноименными зарядами одной пластины и притяжением между разноименными зарядами на разных пластинах, увеличивается при увеличении плотности заряда на пластинах. Отношение приращений этих величин дает указанную сумму. Электростатическую тангенциальную силу можно определить независимо, мысленно разрезав конденсатор пополам и отнеся силу взаимодействия между половинами конденсатора к удвоенной длине линии разреза.

Член $\partial\Phi_{01}/\partial\theta$ — изменение работы выхода пластины 1 при упругой деформации этой пластины. Он определяется свойствами вещества пластины. При $q = 0$ член $\partial\Phi_{01}/\partial\theta$ получается из данных опыта в чистом виде:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} = \frac{\partial\Phi_{01}}{\partial\theta}. \quad (4.13.8)$$

При этом влияния электростатических сил нет, и величину $\partial\gamma/\partial q$ можно рассматривать как производную поверхностного натяжения твердого тела в вакууме по плотности заряда.

На опыте условие $q = 0$ может быть выполнено, например, путем использования обеих пластин из одного вещества ($\Phi_{01} = \Phi_{02}$) и соединением их накоротко ($\Phi = 0$) через вторичную обмотку трансформатора с достаточно большой индуктивностью. Последнее допускает малые изменения плотности заряда около значения $q = 0$, если в опыте измеряется $\partial\gamma/\partial q$, и делает пластины изолированными друг от друга по переменному току, если в опыте измеряется $\partial\Phi/\partial\theta$.

Оценим практически доступную амплитуду $\Delta\gamma$, полагая $\partial\gamma/\partial q = 1$ в. При зазоре между пластинами образца $d = 0,2$ мм его емкость составляет $C = \epsilon_0/d = 4,42$ пф/см² (ϵ_0 — электрическая постоянная). Амплитуде $\Delta\Phi = 100$ в соответствуют $\Delta q = 4,42 \cdot 10^{-10}$ кул/см² и $\Delta\gamma = 4,42 \cdot 10^{-3}$ дин/см.

При одинаковых напряженностях поля у поверхности и одинаковых составах локально адсорбированных слоев без собственного дипольного момента значения эстанса на границах твердого тела с жидкостью и с газом должны быть близки друг к другу. Поля ниже 10^5 в/см соответствуют смещению менее 10 мв от потенциала нулевого заряда в электролите Φ_0 . В этих условиях эстанс на границе с газом близок к $\partial\Phi_0/\partial\theta$ (§ 4.6).

Если собственный дипольный момент адсорбированного слоя значителен, то эстанс и в жидкости и в газе определяется в основном поверхностной концентрацией Γ адсорбированных частиц, например, атомов водорода на платиновых металлах. Адсорбция газообразного водорода (в противоположность разряду ионов H^+ из электролита) не управляется переменным электрическим потенциалом. Поэтому на границе с газом у эстанса нет экстенсивной компоненты, и он близок к интенсивной компоненте эстанса в электролите при том же Γ (глава 7). При адсорбции водорода из растворов щелочи тоже измеряется только интенсивная компонента эстанса. Она аномально возрастает при больших заполнениях (глава 8). Изложенное дает основание ожидать подобного эффекта и при адсорбции водорода из газовой фазы.

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ЭСТАНС

Поверхностное натяжение и работа образования поверхности, соединяющиеся у жидкости в нераздельное понятие, становятся независимыми друг от друга в случае твердого тела и создают предпосылки для двух различных подходов к исследованию поверхностных явлений. Уместнее проводить не сопоставление, а противопоставление этих величин, более плодотворное в смысле полноты сведений, которые можно получить об исследуемом объекте. Неравновесные условия дают дополнительные возможности для сравнения обеих величин.

В методе эстанса переход от равновесных условий к неравновесным совершается без труда благодаря возможности варьировать частоту, на которой проводятся измерения. Таким путем удастся: разделить процессы, идущие с разной скоростью; обнаружить процессы, никак не проявлявшие себя в статических условиях; определить равновесные значения некоторых параметров, например, равновесное изменение количества адсорбированных частиц при упругой деформации для отдельных сортов частиц, тогда как равновесный эстанс дает только суммарную величину — изменение полного заряда при упругой деформации.

§ 5.1. ПОСТОЯНСТВО ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Изменение поверхности раздела, совершаемое поверхностным натяжением при противодействии внешних сил, можно представить как сумму двух процессов: 1) изменение поверхности за счет изменения только внутренней энергии слоя так, как если бы обмена энергией между слоем и фазами не было; в результате этого само поверхностное натяжение несколько меняется; 2) постепенное восстановление исходных значений удельной внутренней энергии и других параметров слоя за счет обмена с фазами.

В условиях равновесия, т. е. при достаточно медленном изменении поверхности, второй процесс практически не отстает от первого и поэтому поверхностное натяжение практически постоянно при любом конечном приращении поверхности, если соприкасающиеся фазы жидкие. Последнее используется при выводе уравнения Гиббса. Если равновесия нет, что в простейшем случае эквивалентно отсутствию второго процесса, то первый процесс все равно протекает — поверхностное натяжение совершает работу по перемещению границ поверхности, однако только за счет свободной энергии слоя, которой может хватить лишь на весьма малое перемещение. При этом вдоль перемещения меняется и само поверхностное натяжение — факт, сближающий неравновесные условия на поверхностях жидкости и твердого тела.

Значения поверхностного натяжения γ до и после перемещения могут быть существенно различны — в неравновесных условиях при перемещении теряется информация. В особенности это относится к тонкой структуре зависимости $\gamma_q - \varphi$, например, тогда, когда значительная деформация образца, обусловленная некоторым фоновым процессом, искажает условия наблю-

Поверхностное натяжение и работа образования поверхности, соединяющиеся у жидкости в нераздельное понятие, становятся независимыми друг от друга в случае твердого тела и создают предпосылки для двух различных подходов к исследованию поверхностных явлений. Уместнее проводить не сопоставление, а противопоставление этих величин, более плодотворное в смысле полноты сведений, которые можно получить об исследуемом объекте. Неравновесные условия дают дополнительные возможности для сравнения обеих величин.

В методе эстанса переход от равновесных условий к неравновесным совершается без труда благодаря возможности варьировать частоту, на которой проводятся измерения. Таким путем удастся: разделить процессы, идущие с разной скоростью; обнаружить процессы, никак не проявлявшие себя в статических условиях; определить равновесные значения некоторых параметров, например, равновесное изменение количества адсорбированных частиц при упругой деформации для отдельных сортов частиц, тогда как равновесный эстанс дает только суммарную величину — изменение полного заряда при упругой деформации.

§ 5.1. ПОСТОЯНСТВО ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Изменение поверхности раздела, совершаемое поверхностным натяжением при противодействии внешних сил, можно представить как сумму двух процессов: 1) изменение поверхности за счет изменения только внутренней энергии слоя так, как если бы обмена энергией между слоем и фазами не было; в результате этого само поверхностное натяжение несколько меняется; 2) постепенное восстановление исходных значений удельной внутренней энергии и других параметров слоя за счет обмена с фазами.

В условиях равновесия, т. е. при достаточно медленном изменении поверхности, второй процесс практически не отстает от первого и поэтому поверхностное натяжение практически постоянно при любом конечном приращении поверхности, если соприкасающиеся фазы жидкие. Последнее используется при выводе уравнения Гиббса. Если равновесия нет, что в простейшем случае эквивалентно отсутствию второго процесса, то первый процесс все равно протекает — поверхностное натяжение совершает работу по перемещению границ поверхности, однако только за счет свободной энергии слоя, которой может хватить лишь на весьма малое перемещение. При этом вдоль перемещения меняется и само поверхностное натяжение — факт, сближающий неравновесные условия на поверхностях жидкости и твердого тела.

Значения поверхностного натяжения γ до и после перемещения могут быть существенно различны — в неравновесных условиях при перемещении теряется информация. В особенности это относится к тонкой структуре зависимости $\gamma_q - \varphi$, например, тогда, когда значительная деформация образца, обусловленная некоторым фоновым процессом, искажает условия наблю-

дения другого, более слабого процесса. Сохранить информацию можно, обеспечив постоянство площади межфазной границы. Условие «постоянство площади», как и условие «равновесие», является идеальным. В опыте достаточно выполнить его с определенной точностью. Например, если поверхностное натяжение изменилось на 1 дин/см за счет внедрения адсорбирующихся частиц в межфазный слой толщиной 10^{-6} см , то измерить это изменение возможно только в том случае, если в процессе измерения поверхность будет постоянной с точностью 10^{-7} , так как сама относительная деформация слоя, соответствующая указанному натяжению, составляет около 10^{-6} .

При исследовании поверхности твердых тел метод эстанса обеспечивает постоянство площади с точностью до 10^{-11} . Поэтому им можно регистрировать любые неравновесные изменения поверхностного натяжения. Методы, используемые обычно для измерения поверхностного натяжения жидкостей, в общем случае не могут быть применены для измерений в неравновесных условиях — слишком велико допускаемое ими изменение поверхности раздела в процессе измерения и значительна инерционность аппаратуры. Тем не менее и в случае границы между жидкими фазами измерение поверхностного натяжения при постоянной поверхности принципиально осуществимо. Этого можно достичь, например, измерив переменное давление внутри капельного ртутного электрода, сферичность которого обеспечивается малым диаметром, или применив метод эстанса к жидким электродам при достаточно высоких частотах.

§ 5.2. СЛУЧАЙ НЕЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕДЛЕННО АДСОРБИРУЮЩИХСЯ ЧАСТИЦ

Пусть на электроде медленно адсорбируется из электролита одно поверхностно-активное вещество с химическим потенциалом вблизи электрода μ и поверхностной плотностью на границе электрод—электролит $\bar{\Gamma}$. Будем считать, что выполнены условия, при которых: 1) адсорбирующиеся частицы находятся только в одном состоянии (например, хемосорбированный атом либо электростатически адсорбированный ион); 2) $\bar{\Gamma}$ практически совпадает с относительным поверхностным избытком Γ . Такие условия могут обеспечиваться, например, достаточно низкой концентрацией поверхностно-активного вещества в электролите. В этих условиях состояние межфазного слоя однозначно определяется параметрами Γ , μ и потенциалом электрода ϕ . Следовательно, функцией этих параметров является и поверхностное натяжение; при постоянной площади ($\theta = \text{const}$)

$$\gamma = \gamma(\Gamma, \mu, \phi). \quad (5.2.1)$$

Эта функция одинаково определена и в равновесных и в неравновесных условиях. Отклонение от равновесия влияет на γ через посредство аргументов Γ , μ , ϕ , которые могут зависеть от времени. Согласно (5.2.1), произвольное приращение поверхностного натяжения составляет

$$\Delta\gamma = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma}\right)_{\mu, \phi} \Delta\Gamma + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu}\right)_{\Gamma, \phi} \Delta\mu + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\phi}\right)_{\Gamma, \mu} \Delta\phi. \quad (5.2.2)$$

Это разложение справедливо независимо от того, установилось равновесие или нет. Поэтому оно дает способ вычисления неравновесного $\Delta\gamma$. Однако производные, входящие в него, не известны. Вместе с тем приращение γ известно при равновесии (§ 4.3):

$$\Delta\gamma = -(q + q_s)\Delta\phi - (\Gamma + \Gamma_s)\Delta\mu. \quad (5.2.3)^1$$

¹ $q_s \equiv \partial q / \partial \phi$, $\Gamma_s \equiv \partial \Gamma / \partial \phi$.

Можно поэтому попытаться найти производные, используя это равновесное $\Delta\gamma$. Для определения $(\partial\gamma/\partial\Gamma)_{\mu, \varphi}$ мы должны по формуле (5.2.3) рассчитать, какое $\Delta\gamma$ соответствует приращению $\Delta\Gamma$ в условиях, когда μ и φ постоянны. Невозможность такого расчета очевидна: при одновременно постоянных μ и φ правая часть (5.2.3) обращается в нуль. Кроме того, при равновесии Γ однозначно определяется потенциалами μ , φ и параметром ϑ :

$$\Gamma = \Gamma(\mu, \varphi, \vartheta). \quad (5.2.4)$$

Так что при постоянных μ , φ , ϑ постоянно также и равновесное Γ ; поэтому и уравнение (5.2.2) дает 0 для величины $\Delta\gamma$. Согласуясь в этом между собой, оба уравнения, однако, не дают никакой информации.

Положение меняется, если γ не зависит от μ :

$$\gamma = \gamma(\Gamma, \varphi). \quad (5.2.5)$$

Вместо (5.2.2) имеем:

$$\Delta\gamma = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma}\right)_{\varphi} \Delta\Gamma + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_{\Gamma} \Delta\varphi. \quad (5.2.6)$$

Вычисление производных теперь не связано с требованием, чтобы μ было постоянным. В производной $(\partial\gamma/\partial\Gamma)_{\varphi}$ приращения $\Delta\gamma$ и $\Delta\Gamma$ при постоянном φ осуществимы в условиях равновесия. Поэтому формула (5.2.3) здесь эффективна. Из (5.2.4)

$$\Delta\Gamma = \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu} \Delta\mu + \frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi} \Delta\varphi. \quad (5.2.7)$$

Подставляя $\Delta\varphi = 0$ в (5.2.3) и (5.2.7) и деля одно из этих уравнений на другое, получаем формулу

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma}\right)_{\varphi} = - \left(\Gamma + \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta}\right) / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu}. \quad (5.2.8)$$

Для определения $(\partial\gamma/\partial\varphi)_{\Gamma}$ также используем (5.2.3) в сочетании с (5.2.7). Полагая $\Delta\Gamma = 0$ в (5.2.7), выражаем $\Delta\mu$ через $\Delta\varphi$:

$$\Delta\mu = - \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi} / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu}\right) \Delta\varphi \quad (5.2.9)$$

и подставляем в (5.2.3):

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_{\Gamma} = - \left(q + \frac{\partial q}{\partial\vartheta}\right) + \left(\Gamma + \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta}\right) \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi} / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu}\right). \quad (5.2.10)$$

В формулах (5.2.8) и (5.2.10) искомые производные представлены через равновесные величины.

Независимость поверхностного натяжения γ от химического потенциала μ , благодаря которой удалось рассчитать производные, соблюдается во многих реальных системах. При адсорбции ряда поверхностно-активных веществ значительная степень заполнения электрода достигается при относительно малой их концентрации в объеме электролита. Например, для первичного амилового спирта это концентрации порядка 0,01 М; для солей, содержащих ионы иода — 0,00001 М, причем степень заполнения зависит еще от материала электрода и от потенциала. В таких условиях строение межфазного слоя определяется только тем количеством адсорбата, которое находится на электроде (Γ), но не тем количеством, которое находится в объеме электролита (μ). Это значит, что если Γ и φ сохраняются одними и теми же при разных μ (что возможно в неравновесных условиях), то наряду с количеством адсорбированных частиц сохраняются и другие характеристики межфазного слоя, например распределение частиц по его толщине, состояние самих частиц. Эти условия выполнены, если содержание адсорбированных ионов или мо-

лекул в диффузной части межфазного слоя намного меньше, чем в плотной.

Изложенный способ вычисления производных поверхностного натяжения применим также к более сложным системам, в которых медленно адсорбируются несколько сортов частиц. Рассмотрим случай двух сортов с параметрами Γ_1 , Γ_2 , μ_1 , μ_2 . Формулы (5.2.3) — (5.2.7) заменяются следующими:

$$\Delta\gamma = -(q + q_\theta) \Delta\varphi - (\Gamma_1 + \Gamma_{1\theta}) \Delta\mu_1 - (\Gamma_2 + \Gamma_{2\theta}) \Delta\mu_2, \quad (5.2.11)$$

$$\begin{cases} \Gamma_1 = \Gamma_1(\mu_1, \mu_2, \varphi, \theta), \\ \Gamma_2 = \Gamma_2(\mu_1, \mu_2, \varphi, \theta), \end{cases} \quad (5.2.12)$$

$$\gamma = \gamma(\Gamma_1, \Gamma_2, \varphi, \theta), \quad (5.2.13)$$

$$\Delta\gamma = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_1}\right)_{\Gamma_2, \varphi} \Delta\Gamma_1 + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_2}\right)_{\Gamma_1, \varphi} \Delta\Gamma_2 + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_{\Gamma_1, \Gamma_2} \Delta\varphi, \quad (5.2.14)$$

$$\begin{cases} \Delta\Gamma_1 = \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \Delta\mu_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \Delta\mu_2 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\varphi} \Delta\varphi, \\ \Delta\Gamma_2 = \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1} \Delta\mu_1 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} \Delta\mu_2 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\varphi} \Delta\varphi. \end{cases} \quad (5.2.15)$$

Вычислим производную $(\partial\gamma/\partial\Gamma_1)_{\Gamma_2, \varphi}$. Подстановка $\Delta\Gamma_2 = 0$ и $\Delta\varphi = 0$ в (5.2.15) дает систему уравнений для $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$:

$$\begin{cases} \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \Delta\mu_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \Delta\mu_2 = \Delta\Gamma_1, \\ \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1} \Delta\mu_1 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} \Delta\mu_2 = 0. \end{cases} \quad (5.2.16)$$

Ее решение

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= \frac{\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2}}{\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}} \Delta\Gamma_1, \\ \Delta\mu_2 &= \frac{-\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}}{\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}} \Delta\Gamma_1. \end{aligned} \quad (5.2.17)$$

После подстановки этих значений в (5.2.11) при $\Delta\varphi = 0$ получаем

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_1}\right)_{\Gamma_2, \varphi} = \frac{-\left(\Gamma_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\theta}\right) \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} + \left(\Gamma_2 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\theta}\right) \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}}{\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}}. \quad (5.2.18)$$

Перестановка индексов 1 и 2 дает

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_2}\right)_{\Gamma_1, \varphi} = \frac{\left(\Gamma_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\theta}\right) \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} - \left(\Gamma_2 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\theta}\right) \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1}}{\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}}. \quad (5.2.19)$$

Производная $(\partial\gamma/\partial\varphi)_{\Gamma_1, \Gamma_2}$ рассчитывается путем подстановки $\Delta\Gamma_1 = 0$ и $\Delta\Gamma_2 = 0$ в (5.2.15):

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \Delta\mu_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \Delta\mu_2 &= -\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\varphi} \Delta\varphi, \\ \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1} \Delta\mu_1 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} \Delta\mu_2 &= -\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\varphi} \Delta\varphi. \end{aligned} \quad (5.2.20)$$

Найденные отсюда $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ подставляем в (5.2.11):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_{\Gamma, \Gamma_2} = & - \left(q + \frac{\partial q}{\partial\varphi}\right) + \frac{\left[\Gamma_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\varphi}\right] \left[\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\varphi} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\varphi} \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2}\right]}{\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}} + \\ & + \frac{\left[\Gamma_2 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\varphi}\right] \left[\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\varphi} \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\varphi} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}\right]}{\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}}. \end{aligned} \quad (5.2.21)$$

Производные поверхностного натяжения в системах с любым числом сортов медленно адсорбирующихся частиц вычислены в § 5.7.

§ 5.3. РАВНОВЕСНАЯ МОДЕЛЬ НЕРАВНОВЕСНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Так как в уравнении (5.2.6) значения производных теперь известны, то оно может быть использовано для расчета неравновесных изменений поверхностного натяжения. Для этого достаточно подставить в него фактические значения $\Delta\varphi$ и $\Delta\Gamma$. Поскольку адсорбция поверхностно-активного вещества является медленным процессом, изменение $\Delta\Gamma$ его поверхностной плотности отстает от изменения потенциала $\Delta\varphi$. Чем быстрее меняется потенциал на одну и ту же величину, тем меньше за то же самое время успевает измениться Γ . При мгновенном скачке потенциала поверхностная плотность постоянна, $\Delta\Gamma = 0$. В этих условиях из (5.2.6)

$$\Delta\gamma(\infty) = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_{\Gamma} \Delta\varphi, \quad (5.3.1)$$

где знак (∞) указывает на максимально возможное отклонение от равновесия, обусловленное бесконечной скоростью изменения потенциала (на практике — сколь угодно высокой скоростью из того диапазона скоростей, где применима рассматриваемая модель адсорбции). Отсюда для максимально неравновесного эстанса

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}(\infty) = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_{\Gamma}, \quad (5.3.2)$$

где правая часть определена формулой (5.2.10). Аналогично для системы с двумя сортами медленно адсорбирующихся частиц

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}(\infty) = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_{\Gamma, \Gamma_2}, \quad (5.3.3)$$

где правая часть определена формулой (5.2.21). Интересно то, что неравновесный эстанс выражен здесь через производные $(\partial\gamma/\partial\varphi)_{\Gamma}$ и $(\partial\gamma/\partial\varphi)_{\Gamma, \Gamma_2}$, которые найдены из равновесных приращений γ и φ .

Представление неравновесной величины через равновесные возможно потому, что в данных условиях состояние межфазного слоя не зависит от того, каким путем оно получено. То, как совершен переход от состояния $\{\Gamma, \varphi\}$ к состоянию $\{\Gamma, \varphi + \Delta\varphi\}$, не влияет на разность поверхностных натяжений в обоих состояниях:

$$\Delta\gamma(\infty) = \gamma(\Gamma, \varphi + \Delta\varphi) - \gamma(\Gamma, \varphi). \quad (5.3.4)$$

Вместе с тем этот переход может быть осуществлен и в неравновесных условиях и в равновесных. В первом случае $\Delta\Gamma = 0$ из-за быстроты изменения φ . Во втором случае заданное равновесное приращение $\Delta\varphi$ должно быть ком-

пенсировано таким равновесным приращением $\Delta\mu$, чтобы

$$\Delta\Gamma = \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu}\Delta\mu + \frac{\partial\Gamma}{\partial\phi}\Delta\phi = 0, \quad (5.3.5)$$

т. е.

$$\Delta\mu = - \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\phi} / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu} \right) \Delta\phi. \quad (5.3.6)$$

Подставляя $\Delta\phi$ и найденное здесь $\Delta\mu$ в уравнение (5.2.3) для равновесного приращения γ , находим

$$\Delta\gamma(\infty) = \left[- \left(q + \frac{\partial q}{\partial\phi} \right) + \left(\Gamma + \frac{\partial\Gamma}{\partial\phi} \right) \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\phi} / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu} \right) \right] \Delta\phi, \quad (5.3.7)$$

что эквивалентно уравнению (5.3.2). При равновесии (глава 4)

$$\Delta\gamma(0) = - \left(q + \frac{\partial q}{\partial\phi} \right) \Delta\phi. \quad (5.3.8)$$

Отсюда разница между равновесным и неравновесным изменениями поверхностного натяжения:

$$\Delta\gamma(\infty) - \Delta\gamma(0) = \left(\Gamma + \frac{\partial\Gamma}{\partial\phi} \right) \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\phi} / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu} \right) \Delta\phi. \quad (5.3.9)$$

Выясним, что больше — равновесное изменение поверхностного натяжения $|\Delta\gamma(0)|$ или неравновесное $|\Delta\gamma(\infty)|$ при условии, что вызвавшее их изменение потенциала одинаково. При высокой скорости изменения потенциала состояние межфазного слоя не успевает изменяться в той мере, в какой оно меняется при том же $\Delta\phi$ в условиях равновесия. В своем изменении плотность Γ отстает от потенциала ϕ . Поэтому неравновесное приращение Γ всегда меньше равновесного:

$$|\Delta\Gamma(\infty)| < |\Delta\Gamma(0)|. \quad (5.3.10)$$

Проведем такое же сопоставление для плотности заряда q . Для определенности рассмотрим случай адсорбции высокоатомных органических молекул на металлах типа свинца и ртути. Эти молекулы адсорбируются на электроде в некоторой области потенциалов, содержащей внутри себя потенциал нулевого заряда ϕ_0 . При всех потенциалах за вычетом малой окрестности ϕ_0 , ограниченной условием $q_- < q < q_+$, справедливы неравенства

$$\begin{aligned} (\partial q / \partial \Gamma)_\phi &> 0 & \text{при } q < q_- < 0, \\ (\partial q / \partial \Gamma)_\phi &< 0 & \text{при } q > q_+ > 0. \end{aligned} \quad (5.3.11)$$

Они означают, что с увеличением Γ плотность заряда уменьшается по абсолютной величине. Вместе с тем всегда

$$(\partial q / \partial \phi)_\Gamma > 0. \quad (5.3.12)$$

При равновесии

$$\begin{aligned} \partial\Gamma / \partial\phi &> 0 & \text{при } q < q_- \text{ (адсорбция с ростом } \phi), \\ \partial\Gamma / \partial\phi &< 0 & \text{при } q > q_+ \text{ (десорбция с ростом } \phi). \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

Интервал (q_-, q_+) можно определить как минимальную область значений q , за пределами которой неравенства (5.3.11) и (5.3.13) выполнены одновременно. При мгновенном изменении потенциала

$$\partial\Gamma / \partial\phi = 0. \quad (5.3.14)$$

Из $q = q(\Gamma, \phi)$ следует

$$\frac{\partial q}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial q}{\partial \phi} \right)_\Gamma + \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma} \right)_\phi \frac{\partial \Gamma}{\partial \phi}. \quad (5.3.15)$$

Отсюда и из формул (5.3.14) — (5.3.14) получим, что в равновесных условиях

$$\frac{\partial q}{\partial \phi} > \left(\frac{\partial q_i}{\partial \phi} \right)_\Gamma > 0, \quad (5.3.16)$$

а в неравновесных

$$\frac{\partial q}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial q}{\partial \phi} \right)_\Gamma \quad (5.3.17)$$

за пределами указанной выше окрестности ϕ_0 . Переходя к приращениям при одном и том же $\Delta \phi$, получим

$$|\Delta q(\infty)| < |\Delta q(0)|. \quad (5.3.18)$$

Это неравенство, аналогичное неравенству (5.3.10), указывает на то, что неравновесное изменение плотности заряда меньше равновесного при потенциалах адсорбции и десорбции поверхностно-активного вещества.

Как будет сейчас показано, при тех же потенциалах поверхностное натяжение удовлетворяет обратному неравенству

$$|\Delta \gamma(\infty)| > |\Delta \gamma(0)|, \quad (5.3.19)$$

т. е. γ опережает ϕ там, где q и Γ отстают от ϕ . В простейшем случае, как, на-

Рис. 5.1. Равновесное, $\Delta \gamma(0)$, и неравновесное, $\Delta \gamma(\infty)$, приращения поверхностного натяжения

пример, на границе свинца с водным раствором фтористого натрия, влиянием упругой деформации на плотности q и Γ можно пренебречь. Тогда (5.3.8) и (5.3.7) принимают вид

$$\Delta \gamma(0) = -q \Delta \phi, \quad (5.3.20)$$

$$\Delta \gamma(\infty) = \left[-q + \Gamma \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} \right) \right] \Delta \phi. \quad (5.3.21)$$

Так как $\partial \Gamma / \partial \mu > 0$, то из (5.3.13) следует, что оба слагаемых в квадратных скобках (5.3.21) имеют одинаковый знак. Тогда сравнение (5.3.20) и (5.3.21) приводит к неравенству (5.3.19).

Физический смысл этого неравенства пояснен на рис. 5.1, где показано семейство кривых $\gamma(\Gamma_k, \phi)$ при различных $\Gamma_k = \text{const}$ и равновесная зависимость $\gamma_e(\phi)$. Мгновенное изменение γ совершается из некоторой точки M вдоль кривой $\gamma(\Gamma_k, \phi)$, соответствующей значению Γ в исходной точке. Равновесное изменение γ начинается из той же точки, однако проходит оно в условиях изменения Γ . Кривая $\gamma_e(\phi)$ пересекает семейство кривых $\gamma(\Gamma_k, \phi)$, образуя с осью абсцисс меньший угол. Это эквивалентно неравенству (5.3.19).

Перепишем уравнение (5.3.7) в виде

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} \right)_\Gamma = - \left(q + \frac{\partial q}{\partial \phi} \right) + \left(\Gamma + \frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} \right) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} \right). \quad (5.3.22)$$

Дифференцируя его по Γ при постоянном ϕ , находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} \right)_\Gamma = & - \frac{\partial q}{\partial \Gamma} + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} \right) + \Gamma \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left[- \frac{\partial q}{\partial \phi} + \frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.3.23)$$

Из равенства

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma}\right)_\Phi = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial \Phi}\right)_\Gamma \quad (5.3.24)$$

и уравнения (5.3.5) следует, что первые два члена в (5.3.23) взаимно уничтожаются:

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}\right)_\Gamma = \Gamma \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu}\right) + \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left[-\frac{\partial q}{\partial \Phi} + \frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu}\right)\right]. \quad (5.3.25)$$

Дальнейшие упрощения этого выражения возможны при рассмотрении конкретной изотермы адсорбции. Общий вид изотермы [171]

$$\Gamma = \Gamma(\beta a), \quad (5.3.26)$$

где

$$\beta = \exp(-G/RT); \quad (5.3.27)$$

$$a = \exp \frac{\mu - \mu_0}{RT}; \quad (5.3.28)$$

G — свободная энергия адсорбции; a — активность адсорбата в приэлектродном слое. В случае, когда G линейно зависит от потенциала электрода Φ , изотерма (5.3.26) приобретает вид:

$$\Gamma = \Gamma \left(\exp \frac{-z\Phi + \mu - \mu_0}{RT} \right), \quad (5.3.29)$$

где z , μ_0 — некоторые постоянные. В этом случае

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} = -z = \text{const} \quad (5.3.30)$$

и (5.3.25) переходит в

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}\right)_\Gamma = \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left[-\frac{\partial q}{\partial \Phi} + \frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu}\right)\right]. \quad (5.3.31)$$

Наконец, в условиях, когда влияние упругой деформации на q и Γ пренебрежимо мало или его нет (как на жидком электроде),

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}\right)_\Gamma = 0. \quad (5.3.32)$$

Из последнего уравнения следует, что в данных условиях $(\partial \gamma / \partial \Phi)_\Gamma$ не зависит от Γ — присутствие поверхностно-активного вещества в электролите не отражается на величине $\partial \gamma / \partial \Phi$, измеренной при достаточно быстром изменении потенциала. Кривая $\partial \gamma / \partial \Phi - \Phi$, полученная таким путем в растворе поверхностно-активного вещества, должна совпасть с равновесной кривой $\partial \gamma / \partial \Phi - \Phi$, полученной в отсутствие поверхностно-активного вещества.

§ 5.4. ЗАВИСИМОСТЬ ЭСТАНСА ОТ ЧАСТОТЫ

Эстанс как отношение приращений γ и q либо γ и Φ сохраняет смысл в неравновесных условиях:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \lim_{\Delta q \rightarrow 0} \frac{\Delta \gamma}{\Delta q}, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial \Phi} = \lim_{\Delta \Phi \rightarrow 0} \frac{\Delta \gamma}{\Delta \Phi}. \quad (5.4.1)$$

При синусоидальном изменении Φ со временем в формулы (5.4.1) в качестве приращений Φ , q , γ подставляются амплитуды соответствующих величин.

Колебания φ , q и γ представлены далее в комплексной форме

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_u + \Delta\varphi e^{i\omega t}, \\ q &= q_u + \Delta q e^{i\omega t}, \\ \gamma &= \gamma_u + \Delta\gamma e^{i\omega t},\end{aligned}\tag{5.4.2}$$

где φ_u , q_u , γ_u — средние значения; ω — угловая частота, связанная с частотой f соотношением $\omega = 2\pi f$. Амплитуды являются комплексными числами:

$$\Delta\varphi = |\Delta\varphi| e^{i \arg \Delta\varphi}, \quad \Delta q = |\Delta q| e^{i \arg \Delta q}, \quad \Delta\gamma = |\Delta\gamma| e^{i \arg \Delta\gamma},\tag{5.4.3}$$

где $|\Delta\varphi|$, $|\Delta q|$, $|\Delta\gamma|$ — модули (абсолютные значения) амплитуд, $\arg \Delta\varphi$, $\arg \Delta q$, $\arg \Delta\gamma$ — фазы колебаний. Все они доступны непосредственному измерению. В неравновесных условиях, когда существенны скорости отдельных процессов, колебания φ , q и γ различаются по фазе. Поэтому неравновесный эстанс — в общем случае также комплексное число:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \gamma}{\partial q} \rightarrow \frac{\Delta\gamma}{\Delta q} &= \frac{|\Delta\gamma|}{|\Delta q|} \exp i [\arg \Delta\gamma - \arg \Delta q], \\ \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \rightarrow \frac{\Delta\gamma}{\Delta\varphi} &= \frac{|\Delta\gamma|}{|\Delta\varphi|} \exp i [\arg \Delta\gamma - \arg \Delta\varphi].\end{aligned}\tag{5.4.4}$$

Эстанс веществен в двух крайних случаях — при $\omega = 0$ (равновесие) и при $\omega = \infty$ (максимальное отклонение от равновесия). Они описываются уравнениями (5.3.8) и (5.3.7).

Найдем эстанс на любой частоте ω . При $\omega = 0$ изменение φ на $\Delta\varphi$ сопровождается изменением Γ на некоторую равновесную величину $\Delta\Gamma_e$. При $\omega = \infty$ плотность Γ не успевает изменяться и $\Delta\Gamma = 0$. В промежуточном случае $0 < \omega < \infty$ неравновесное Γ , которое мы будем пометать тильдой, удовлетворяет неравенству $0 < \Delta\tilde{\Gamma} < \Delta\Gamma$, или

$$\Delta\tilde{\Gamma} = (1 - \alpha)\Delta\Gamma.\tag{5.4.5}$$

В этих условиях из (5.3.5) вместо выражения (5.3.6) следует

$$\Delta\mu = \left(\Delta\tilde{\Gamma} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu}\right) - \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu}\right) \Delta\varphi.\tag{5.4.6}$$

Чтобы получить искомый результат, необходимо найти $\Delta\tilde{\Gamma}$ и вместе с (5.4.6) подставить в (5.2.6). Скорость изменения $\tilde{\Gamma}$ зависит от того, насколько оно отклонилось от равновесного значения Γ . При малом отклонении

$$\frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial t} = -k(\tilde{\Gamma} - \Gamma),\tag{5.4.7}$$

где k — константа скорости установления равновесия (см. также § 5.8 и § 7.2). Изменение потенциала электрода во времени влечет за собой изменение поверхностной плотности $\tilde{\Gamma}$, которая уменьшается либо возрастает за счет перехода вещества с поверхности раздела в раствор и обратно. Поэтому при изменении φ меняется приэлектродная концентрация c адсорбирующегося вещества, а вместе с ней и его химический потенциал μ . Так как μ связан с c , то вместо переменных φ и μ , определяющих Γ , можно использовать переменные φ и c . Тогда равновесное изменение Γ составит

$$\Delta\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \Delta\varphi + \frac{\partial \Gamma}{\partial c} \Delta c.\tag{5.4.8}$$

Производные в этой формуле определяются из зависимости Γ от φ и c в условиях равновесия. Поэтому $\Delta\Gamma$ не совпадает с фактическим неравновесным изменением плотности Γ , которое удовлетворяет уравнению (5.4.7). Произ-

ведем расчет для периодического режима (5.4.2). Обе плотности, равновесная Γ и неравновесная $\tilde{\Gamma}$, колеблются около одного и того же среднего значения Γ_u :

$$\begin{aligned}\Gamma &= \Gamma_u + \Delta\Gamma e^{i\omega t}, \\ \tilde{\Gamma} &= \Gamma_u + \Delta\tilde{\Gamma} e^{i\omega t}.\end{aligned}\quad (5.4.9)$$

Подставляя это в (5.4.7), находим

$$-i\omega\Delta\tilde{\Gamma} = k(\Delta\tilde{\Gamma} - \Delta\Gamma). \quad (5.4.10)$$

В большинстве случаев поверхностно-активное вещество доставляется к электроду путем диффузии. Решение уравнения полубесконечной диффузии к электроду дает связь между изменениями приэлектродной концентрации и поверхностной плотности вещества

$$\Delta c = -\sqrt{\frac{\omega}{2D}}(1+i)\Delta\tilde{\Gamma}, \quad (5.4.11)$$

где D — коэффициент диффузии вещества. Подставляя (5.4.11) в (5.4.8) и затем (5.4.8) в (5.4.10), находим

$$\Delta\tilde{\Gamma} = \frac{1+\eta\rho-i\rho(\rho+\eta)}{\rho^2(\rho+\eta)^2+(1+\eta\rho)^2} \frac{\partial\Gamma}{\partial\Phi} \Delta\Phi. \quad (5.4.12)$$

Здесь

$$\rho = \sqrt{\omega/k}, \quad (5.4.13)$$

$$\eta = \frac{\partial\Gamma}{\partial c} \sqrt{\frac{k}{2D}}. \quad (5.4.14)$$

Подстановка (5.4.12) в (5.4.6) дает

$$\Delta\mu = -\alpha(\omega) \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\Phi} / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu} \right) \Delta\Phi, \quad (5.4.15)$$

где

$$\alpha(\omega) = \rho \frac{\rho(\rho+\eta)^2 + \eta(1+\eta\rho) + i(\rho+\eta)}{\rho^2(\rho+\eta)^2 + (1+\eta\rho)^2}. \quad (5.4.16)$$

В частном случае, когда доставка адсорбирующегося вещества к электроду не является лимитирующей стадией, параметр η обращается в нуль (например, весьма малы $k/2D$, $\partial\Gamma/\partial c$). Тогда из (5.4.16)

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + k^2}} \exp i \arctg(k/\omega). \quad (5.4.17)$$

Если, наоборот, единственной лимитирующей стадией является диффузия, то в (5.4.13) — (5.4.16) можно положить $k = \infty$, и

$$\alpha(\omega) = \frac{\kappa \sqrt{2}}{\sqrt{\kappa^2 + (1+\kappa)^2}} \exp i \arctg \frac{1}{1+2\kappa}, \quad (5.4.18)$$

где

$$\kappa = \frac{\partial\Gamma}{\partial c} \sqrt{\frac{\omega}{2D}}. \quad (5.4.19)$$

Объединяя (5.4.15) с (5.2.3), получим окончательный результат:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\Phi}(\omega) = -\left(q + \frac{\partial q}{\partial\Phi}\right) + \left(\Gamma + \frac{\partial\Gamma}{\partial\Phi}\right) \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\Phi} / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu}\right) \alpha(\omega), \quad (5.4.20)$$

причем $\alpha(\omega)$ определяется одним из выражений (5.4.16) — (5.4.18). Из (5.4.16)

$$\alpha(0) = 0, \quad \alpha(\infty) = 1, \quad (5.4.21)$$

$$\arg \alpha(\omega) = \operatorname{arctg} \frac{p + \eta}{p(p + \eta)^2 + \eta(1 + \eta p)}, \quad (5.4.22)$$

$$\begin{cases} \arg \alpha(0) = \pi/4, & \arg \alpha(\infty) = 0 & \text{при } \eta \neq 0, \\ \arg \alpha(0) = \pi/2, & \arg \alpha(\infty) = 0 & \text{при } \eta = 0. \end{cases} \quad (5.4.23)$$

В случае $\eta = 0$ годограф вектора $\alpha(\omega)$ в комплексной плоскости представляет собой полуокружность, опирающуюся на отрезок $[0; 1]$ действительной оси. В самом деле, из (5.4.17) следует для $\alpha(\omega) = x(\omega) + iy(\omega)$:

$$x(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega^2 + k^2}, \quad y(\omega) = \frac{\omega k}{\omega^2 + k^2}, \quad (5.4.24)$$

или

$$x^2 + y^2 = x, \quad (5.4.25)$$

что представляет собой уравнение указанной окружности:

$$\frac{(x - 1/2)^2}{(1/2)^2} + \frac{y^2}{(1/2)^2} = 1. \quad (5.4.26)$$

Так как частота положительна, $\omega > 0$, то при ее изменении конец вектора $\alpha(\omega)$ описывает верхнюю полуокружность $y > 0$. В эту полуокружность вписаны годографы вектора $\alpha(\omega)$ при значениях η , отличных от нуля.

§ 5.5. ПОДЪЕМ НУЛЕЙ ЭСТАНСА

Согласно уравнению (5.4.20), эстанс $\partial\gamma/\partial\varphi$ в комплексной плоскости может быть представлен как сумма двух векторов, p и $\alpha(\omega)q$:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}(\omega) = p + \alpha(\omega)q. \quad (5.5.1)$$

Здесь p и q — вещественные числа:

$$p = -q - \frac{\partial q}{\partial\varphi}, \quad q = \left(\Gamma + \frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi} \right) \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi} / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu} \right). \quad (5.5.2)$$

Таким образом, к постоянному вектору p , направленному всегда вдоль действительной оси, прибавляется вектор $\alpha(\omega)q$.

Поэтому при изменении ω от 0 до ∞ конец вектора эстанса описывает в комплексной плоскости кривую, подобную годографу вектора $\alpha(\omega)$. Начало этой кривой расположено в точке p , конец — в точке $p + q$.

Неравновесный эстанс опережает по фазе равновесный эстанс, если знаки p и q одинаковы, и отстает от него, если знаки p и q противоположны. При регистрации колебаний γ , вызванных колебаниями φ , фаза эстанса — это фаза колебаний γ относительно фазы колебаний φ . Появление разности фаз между этими колебаниями указывает на отклонение от равновесия.

В равновесных условиях ($\omega = 0$) эстанс представляет собой вещественное число, которое, как и заряд электрода, может быть положительным или отрицательным в зависимости от потенциала. При некотором потенциале φ_z эстанс проходит через нуль. Этот потенциал, как было показано в предыдущей главе, при определенных условиях близок к потенциалу нулевого заряда. В опыте раздельно регистрируются модуль и фаза эстанса. Те участки кривой эстанс—потенциал, на которых эстанс отрицателен и которые по-

этому расположены под нулевой линией, при регистрации модуля эстанса зеркально отражаются на верхнюю полуплоскость. В результате вся кривая модуль эстанса—потенциал расположена над нулевой линией. Участки кривой вблизи нулей имеют вид буквы V, которая своим острием опирается на нулевую линию. Таким образом, при равновесии кривую эстанс—потенциал можно представить двумя способами: 1) сохранив знаки; 2) регистрируя раздельно модуль и аргумент эстанса.

В неравновесных условиях эстанс становится комплексным, и из двух указанных способов остается один — регистрация модуля и аргумента эстанса. Не являясь ни положительным, ни отрицательным, неравновесный эстанс в общем случае не проходит и через нуль. Модуль комплексного числа равен нулю только тогда, когда нулю одновременно равны и действительная и мнимая части. Согласно (5.5.1), действительная часть эстанса содержит величину $-q - \partial q / \partial \theta$, которая не входит в его мнимую часть. Уже поэтому действительная и мнимая части эстанса по-разному зависят от потенциала, и их одновременное обращение в нуль может быть результатом только случайного совпадения.

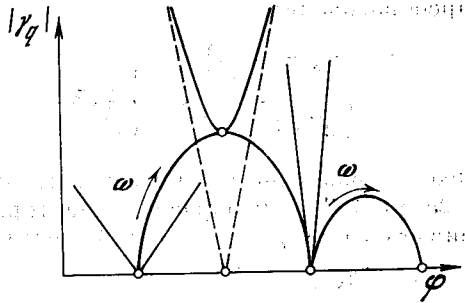


Рис. 5.2. Траектория нуля эстанса при изменении частоты

В силу этих обстоятельств при отклонении от равновесия кривая модуль эстанса—потенциал деформируется таким образом, что ее участки, доходившие при равновесии до нулевой линии, постепенно поднимаются. Контакт кривой с нулевой линией прекращается. Принулевые участки, имевшие при равновесии форму буквы V, сохраняют эту форму и при отклонении от равновесия. Однако в новых условиях буква V поднята над нулевой линией и несколько смещена вдоль оси потенциалов от того места, где она находилась при равновесии.

Минимум на кривой модуль эстанса—потенциал, в который при отклонении от равновесия переходит нуль эстанса, по-прежнему будем называть нулем эстанса. От других минимумов на кривой эта точка отличается тем, что в ее окрестности сосредоточено изменение аргумента эстанса (на величину, близкую к π), тогда как при прохождении других минимумов аргумент эстанса постоянен. С ростом частоты нуль эстанса поднимается над осью потенциалов и, описав определенную траекторию, опускается на ось потенциалов в другой точке. Концы траектории соответствуют частотам $\omega = 0$ и $\omega = \infty$, на которых эстанс веществен (рис. 5.2).

Используя разложение

$$\alpha(\omega) = x(\omega) + iy(\omega), \quad (5.5.3)$$

перепишем (5.5.1) в виде

$$\gamma_\varphi(\omega) = [p + qx(\omega)] + iqu(\omega), \quad (5.5.4)$$

где $x(\omega)$ и $y(\omega)$ определены формулами (5.4.24). Вначале рассмотрим траекторию нуля эстанса для случая, когда p линейно зависит от потенциала, а q постоянно:

$$p = a(\varphi - \varphi_a), \quad q = c. \quad (5.5.5)$$

Подставив это в (5.5.4), получим для модуля

$$|\gamma_\varphi| = \{[a(\varphi - \varphi_a) + cx]^2 + c^2y^2\}^{1/2}. \quad (5.5.6)$$

Минимум модуля, который мы называем нулем эстанса, достигается при потенциале

$$\varphi_z = \varphi_a - \frac{c}{a} x \quad (5.5.7)$$

и составляет

$$|\gamma_\varphi|_z = cy. \quad (5.5.8)$$

Зависимость $|\gamma_\varphi|_z$ от φ_z представляет собой траекторию нуля. Выражая x и y из (5.5.7) и (5.5.8) и подставляя их в соотношение (5.4.26), получим после преобразований:

$$\frac{\left(\varphi_z - \varphi_a + \frac{1}{2} \frac{c}{a}\right)^2}{\left(\frac{1}{2} \frac{c}{a}\right)^2} + \frac{|\gamma_\varphi|_z^2}{\left(\frac{c}{2}\right)^2} = 1. \quad (5.5.9)$$

Это — уравнение эллипса с центром в точке $\{\varphi_a - (c/2a), 0\}$ с полуосями $c/2a$ и $c/2$. Таким образом, траектория нуля начинается при $\varphi = \varphi_a$ и заканчивается при $\varphi = \varphi_a - (c/a)$, достигая максимальной высоты

$$\max |\gamma_\varphi|_z = c/2 \quad (5.5.10)$$

при потенциале

$$\varphi_{z \max} = \varphi_a - \frac{1}{2} \frac{c}{a}, \quad (5.5.11)$$

соответствующем частоте $\omega = k$. Из (5.4.24) $x(0) = y(0) = 0$; $x(\infty) = 1$; $y(\infty) = 0$. Поэтому из (5.5.4) и (5.5.5)

$$\gamma_\varphi(0) = a(\varphi - \varphi_a); \quad \gamma_\varphi(\infty) = a(\varphi - \varphi_a) + c. \quad (5.5.12)$$

В условиях (5.5.5) наклон кривой $|\gamma_\varphi| - \varphi$ вблизи нуля не меняется при отклонении от равновесия. Для $\omega = 0$ и $\omega = \infty$ это видно из (5.5.12). Как следует из (5.5.6), при конечных значениях ω кривая $|\gamma_\varphi| - \varphi$ заключена между асимптотами, параллельными прямым $|\gamma_\varphi| = |a(\varphi - \varphi_a)|$. Перейдем к более общему случаю, когда с потенциалом меняются обе величины p и q , входящие в (5.5.1). Будем исходить из линейного приближения

$$p = a(\varphi - \varphi_a), \quad q = b(\varphi - \varphi_b). \quad (5.5.13)$$

Интервал потенциалов, в котором это приближение должно соблюдаться, ограничен потенциалами начала и конца траектории нуля. Подставляя (5.5.13) в (5.5.4), получим для модуля эстанса

$$|\gamma_\varphi| = \{[a(\varphi - \varphi_a) + b(\varphi - \varphi_b)x]^2 + [b(\varphi - \varphi_b)y]^2\}^{1/2}. \quad (5.5.14)$$

Дифференцируя правую часть и приравнявая ее нулю, находим, что минимум модуля достигается при потенциале

$$\varphi_z = \frac{\varphi_a(a^2 + abx) + \varphi_b(b^2x^2 + b^2y^2 + abx)}{(a + bx)^2 + b^2y^2}. \quad (5.5.15)$$

Найдем максимальный подъем нуля и частоту, при которой он достигается. Прямой путь, основанный на подстановке (5.5.15) в (5.5.14), громоздок. Более удобен другой способ расчета. Из (5.5.4) следует, что если функции $p(\varphi)$ и $q(\varphi)$ обращаются в нуль при одном и том же значении потенциала φ , то отклонение от равновесия не смещает такого нуля эстанса. Согласно (5.5.15), равенство $\varphi_a = \varphi_b = \varphi_c$ влечет за собой $\varphi_z = \varphi_c$ при любой частоте ω . Поэтому имеет смысл представить функцию $q = b(\varphi - \varphi_b)$ в виде двух слагаемых, из которых одно обращается в нуль при том же потенциале φ_a , что и

функция $p = a(\varphi - \varphi_a)$, а другое постоянно:

$$q = b(\varphi - \varphi_a) + b(\varphi_a - \varphi_b). \quad (5.5.16)$$

Первое слагаемое, согласно сказанному, не влияет на траекторию нуля. Поэтому искомая траектория совпадает с траекторией, уже вычисленной для случая (5.5.5) при $q = b(\varphi_a - \varphi_b) = \text{const}$. Таким образом, в случае (5.5.13) траектории нуля описываются уравнениями (5.5.9) — (5.5.11) при подстановке туда $c = b(\varphi_a - \varphi_b)$.

Присутствие в (5.5.16) первого слагаемого, зависящего от φ , приводит к тому, что наклон кривой этанс—потенциал вблизи нуля не остается постоянным при изменении частоты ω . Из (5.5.4) и (5.4.24) для двух предельных значений ω

$$\gamma_\varphi(0) = a(\varphi - \varphi_a), \quad (5.5.17)$$

$$\gamma_\varphi(\infty) = (a + b) \left(\varphi - \frac{a\varphi_a + b\varphi_b}{a + b} \right). \quad (5.5.18)$$

При изменении ω от 0 до ∞ наклон кривой этанс—потенциал изменяется в данном случае от a до $a + b$ (рис. 5.2).

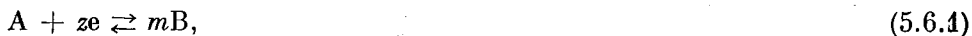
Выведенные формулы справедливы для любой зависимости α от ω , в частности для $\alpha(\omega)$, даваемого формулами (5.4.16) — (5.4.18). Они могут быть использованы и тогда, когда параметры k и $\partial\Gamma/\partial c$, входящие в α и до сих пор считавшиеся постоянными, зависят от потенциала. Полученные здесь результаты относятся к φ -этансу $\partial\gamma/\partial\varphi$. Для перехода к q -этансу необходимо в приведенных выражениях заменить φ -этанс q -этансом по формуле

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} = C \frac{\partial\gamma}{\partial q}, \quad (5.5.19)$$

где $C = \partial q/\partial\varphi$ — емкость электрода, которая, как и этанс, комплексна в неравновесных условиях. Так как емкость никогда не обращается в нуль, то сделанный в настоящем параграфе вывод о подъеме нулей при отклонении от равновесия сохраняет силу и для q -этанса.

§ 5.6. ЭТАНС ПРИ АДсорбции ПОТЕНЦИАЛОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ЧАСТИЦ

Пусть на твердом электроде, погруженном в раствор электролита, происходит разряд ионов А:



где z и m — постоянные. Пусть сами ионы А и продукт их разряда В находятся в электролите, где их химические потенциалы равны μ и μ_B соответственно. Пусть, кроме того, вещество В адсорбируется на электроде и его равновесная поверхностная плотность Γ определяется химическим потенциалом μ_B :

$$\Gamma = \Gamma(\mu_B). \quad (5.6.2)$$

При равновесии процесс (5.6.1) навязывает электроду потенциал φ , который связан с химическими потенциалами μ и μ_B соотношением:

$$m\mu_B = \mu - zF\varphi, \quad (5.6.3)$$

где F — число Фарадея. Подстановка (5.6.3) в (5.6.2) дает при равновесии

$$\Gamma = \Gamma(\mu, \varphi) = \Gamma\left(\frac{\mu - zF\varphi}{m}\right). \quad (5.6.4)$$

Отсюда

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi} / \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} = -zF. \quad (5.6.5)$$

Подставляя это в формулу (5.4.20), находим эстанс в рассматриваемом случае:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}(\omega) = -\left(q + \frac{\partial q}{\partial \Phi}\right) - zF \left(\Gamma + \frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi}\right) \alpha(\omega). \quad (5.6.6)$$

Так как $\alpha(\infty) = 1$, то

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}(\infty) = -\left(q + \frac{\partial q}{\partial \Phi}\right) - zF \left(\Gamma + \frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi}\right). \quad (5.6.7)$$

Сравнивая это с

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}(0) = -\left(q + \frac{\partial q}{\partial \Phi}\right), \quad (5.6.8)$$

находим

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}(0) - \frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}(\infty) = zF \left(\Gamma + \frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi}\right). \quad (5.6.9)$$

Из (5.6.7)

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}(\infty) = -\rho - \frac{\partial \rho}{\partial \Phi}, \quad (5.6.10)$$

где

$$\rho = q + zF\Gamma. \quad (5.6.11)$$

Для q -эстанса формулы (5.6.9) и (5.6.10) переписываются в виде

$$C(0) \frac{\partial \gamma}{\partial q}(0) - C(\infty) \frac{\partial \gamma}{\partial q}(\infty) = zF \left(\Gamma + \frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi}\right), \quad (5.6.12)$$

$$C(\infty) \frac{\partial \gamma}{\partial q}(\infty) = -\rho - \frac{\partial \rho}{\partial \Phi}. \quad (5.6.13)$$

Формула (5.6.9) позволяет определить $\partial \Gamma / \partial \Phi$ — изменение плотности адсорбированных частиц при упругой деформации твердого электрода. Это невозможно было бы сделать, исходя только из сведений о равновесном эстансе; согласно (5.6.8), они дают лишь $\partial q / \partial \Phi$. Примером рассмотренных здесь процессов могут с известным приближением служить разряд ионов водорода на платиновом электроде, $H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$, и адсорбция растворенных в электролите молекул H_2 (с одновременным распадом их на атомы водорода, связанные с поверхностью платины). Совершенно другим путем в главе 7 получены формулы, близкие по смыслу формулам (5.6.9) — (5.6.13). С их помощью в главе 8 рассчитано влияние упругой деформации платины на количество адсорбированного водорода.

Сделанные здесь выводы справедливы в условиях, когда ток окислительно-восстановительной реакции настолько мал, что электрод близок к идеально поляризуемому. Платина в анодной части водородной области потенциалов является именно таким электродом [145].

§ 5.7. ПРОИЗВОДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПО ПАРАМЕТРАМ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

В достаточно общем случае состояние межфазного слоя определяется удельными поверхностными экстенсивными параметрами Γ_q и соответствующими интенсивными параметрами в фазах вблизи поверхности раздела μ_q

(например, плотности адсорбированных частиц на поверхности электрода и химические потенциалы этих частиц в электролите) ($q = 1, \dots, m$). В число параметров входит потенциал электрода ϕ . Обозначим его $\phi = \mu_m$. Число a независимых Γ_q может быть меньше m , например, из-за условия электронейтральности:

$$q + F(z_1\Gamma_1 + \dots + z_{m-1}\Gamma_{m-1}) = 0, \quad (5.7.1)$$

где F — число Фарадея; z — количество элементарных зарядов (положительных) у частицы данного сорта в электролите; q — заряд, сообщаемый электроду.

Пусть b из m сортов частиц адсорбируются настолько быстро, что их Γ_g ($g = m - b + 1, \dots, m$), определяются остальными параметрами и не зависят явно от времени t . Обозначим

$$n = \min \{a, m - b\}. \quad (5.7.2)$$

Таким образом, состояние межфазного слоя в каждый момент времени определяется совокупностью параметров

$$\{\Gamma_1, \dots, \Gamma_n; \mu_1, \dots, \mu_m\}. \quad (5.7.3)$$

От них зависит также поверхностное натяжение

$$\gamma = \gamma(\Gamma_1, \dots, \Gamma_n; \mu_1, \dots, \mu_m). \quad (5.7.4)$$

Эта функция определена одинаково в равновесных и неравновесных условиях. Произвольное приращение (амплитуда) γ составляет

$$\Delta\gamma = \frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_1} \Delta\Gamma_1 + \dots + \frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_n} \Delta\Gamma_n + \frac{\partial\gamma}{\partial\mu_1} \Delta\mu_1 + \dots + \frac{\partial\gamma}{\partial\mu_m} \Delta\mu_m. \quad (5.7.5)$$

Если производные в этом выражении известны, то для определения неравновесного $\Delta\gamma$ достаточно подставить в него фактические приращения параметров — $\Delta\Gamma_1, \dots, \Delta\mu_m$. Каждая из частных производных, входящих в уравнение (5.7.5), — это приращение γ , отнесенное к приращению только одного параметра, в то время как все остальные параметры постоянны. Например,

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_1} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_1} \right)_{\Gamma_2 \dots \mu_m} = \lim_{\Delta\Gamma_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta\gamma}{\Delta\Gamma_1} \right)_{\Gamma_2 \dots \mu_m}. \quad (5.7.6)$$

Так как (5.7.5) справедливо и в равновесных условиях, то попытаемся (подобно тому, как было сделано в § 5.2) вычислить входящие в него производные, пользуясь исключительно равновесными приращениями. Например, для определения $\partial\gamma/\partial\Gamma_1$ нужно найти, какое $\Delta\gamma$ в условиях равновесия соответствует заданному

$$\Delta\Gamma_1 \neq 0 \quad (5.7.7)$$

при

$$\Delta\Gamma_2 = \dots = \Delta\Gamma_n = 0, \quad (5.7.8)$$

$$\Delta\mu_1 = \dots = \Delta\mu_m = 0. \quad (5.7.9)$$

Вместе с тем в условиях равновесия поверхностные плотности Γ_q являются функциями потенциалов μ_q :

$$\begin{cases} \Gamma_1 = \Gamma_1(\mu_1, \dots, \mu_m), \\ \dots \\ \Gamma_n = \Gamma_n(\mu_1, \dots, \mu_m). \end{cases} \quad (5.7.10)$$

или

$$[\partial\Gamma_s/\partial\mu_q][\Delta\mu_r] = [\Delta\Gamma_s]. \quad (5.7.18)$$

Выделим из прямоугольной матрицы $[\partial\Gamma_s/\partial\mu_q]$ порядка $n \times t$ квадратную матрицу $[\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]$ порядка $n \times n$ с тем, чтобы в левой части равенства остались только отсутствующие потенциалы μ_1, \dots, μ_n ,

$$[\partial\Gamma_s/\partial\mu_p][\Delta\mu_s] = [\Delta\Gamma_s] - [\partial\Gamma_s/\partial\mu_g][\Delta\mu_f]. \quad (5.7.19)$$

Решение этой системы уравнений:

$$[\Delta\mu_s] = [\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1}[\Delta\Gamma_s] - [\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1}[\partial\Gamma_s/\partial\mu_g][\Delta\mu_f]. \quad (5.7.20)$$

Согласно (4.4.15), равновесное приращение γ равно

$$\Delta\gamma = -[\Gamma_q + \Gamma_{qs}][\Delta\mu_r]. \quad (5.7.21)$$

Выделим здесь член, содержащий отсутствующие потенциалы μ_1, \dots, μ_n ,

$$\Delta\gamma = -[\Gamma_p + \Gamma_{ps}][\Delta\mu_s] - [\Gamma_g + \Gamma_{gs}][\Delta\mu_f]. \quad (5.7.22)$$

Подставим сюда найденные выше приращения отсутствующих параметров, определяемые выражением (5.7.20):

$$\Delta\gamma = -[\Gamma_p + \Gamma_{ps}][\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1}[\Delta\Gamma_s] + \\ + ([\Gamma_p + \Gamma_{ps}][\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1}[\partial\Gamma_s/\partial\mu_g] - [\Gamma_g + \Gamma_{gs}])[\Delta\mu_f]. \quad (5.7.23)$$

Так как все m приращений, входящих в состав столбцов $[\Delta\Gamma_s]$ и $[\Delta\mu_s]$, взаимно независимы и могут быть заданы произвольно (например, так, чтобы все они, кроме одного, были равны нулю), то сравнивая (5.7.16) и (5.7.23) для одного и того же $\Delta\gamma$, получаем искомые значения производных

$$[\partial\gamma/\partial\Gamma_p] = -[\Gamma_p + \Gamma_{ps}][\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1}, \quad (5.7.24)$$

$$[\partial\gamma/\partial\mu_g] = [\Gamma_p + \Gamma_{ps}][\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1}[\partial\Gamma_s/\partial\mu_g] - [\Gamma_g + \Gamma_{gs}]. \quad (5.7.25)$$

С учетом (5.7.24) последнюю формулу можно записать также в виде:

$$[\partial\gamma/\partial\mu_g] = -[\partial\gamma/\partial\Gamma_p][\partial\Gamma_s/\partial\mu_g] - [\Gamma_g + \Gamma_{gs}]. \quad (5.7.26)$$

Формулы (5.7.24) и (5.7.25) дают значения производных поверхностного натяжения при любом количестве параметров, определяющих состояние межфазного слоя. В качестве примера применим их к случаю $m = 3$, $n = 2$. Согласно (5.7.24),

$$\left[\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_1}, \frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_2} \right] = - \left[\Gamma_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\theta}; \Gamma_2 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\theta} \right] \begin{bmatrix} \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} & \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \\ \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1} & \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} \end{bmatrix}^{-1}. \quad (5.7.27)$$

Вместе с тем

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} & \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \\ \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1} & \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} & -\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \\ -\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1} & \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \end{bmatrix} : \begin{vmatrix} \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} & \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \\ \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1} & \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} \end{vmatrix}. \quad (5.7.28)$$

Умножая строку на матрицу, находим окончательно:

$$\left[\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_1}, \frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_2} \right] = \left[\frac{-\left(\Gamma_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\theta}\right) \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} + \left(\Gamma_2 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\theta}\right) \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}}{\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}}, \right. \\ \left. \frac{\left(\Gamma_1 + \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\theta}\right) \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} - \left(\Gamma_2 + \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\theta}\right) \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1}}{\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_2} - \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_2} \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\mu_1}} \right]. \quad (5.7.29)$$

Это совпадает с результатами (5.2.18) и (5.2.19), полученными в § 5.2 для $\gamma = \gamma(\Gamma_1, \Gamma_2, \varphi)$. Производная $\partial\gamma/\partial\varphi$ рассчитывается по формуле (5.7.26), куда подставляются $\mu_3 = \varphi$ и $\Gamma_3 = q$. В данном случае ($m = 3, n = 2$) индекс g принимает единственное значение 3, и строка $[\partial\gamma/\partial\mu_g]$ состоит из одного элемента $\partial\gamma/\partial\mu_3 = \partial\gamma/\partial\varphi$:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} = - \left[\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_1}, \frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_2} \right] \begin{bmatrix} \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial\Gamma_2}{\partial\varphi} \end{bmatrix} - \left(q + \frac{\partial q}{\partial\varphi} \right). \quad (5.7.30)$$

Подставляя сюда (5.7.29), получим результат, совпадающий с (5.2.21).

Из (5.7.25) следует формула для максимально неравновесного эстанса в случае любого числа параметров:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}(\infty) = [\Gamma_p + \Gamma_{ps}] [\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1} [\partial\Gamma_s/\partial\varphi] - (q + q_\varphi). \quad (5.7.31)$$

§ 5.8. НЕРАВНОВЕСНЫЙ ЭСТАНС В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

В формулу (5.7.23) для приращения поверхностного натяжения входят произвольные приращения m параметров $[\Delta\Gamma_s]$ и $[\Delta\mu_f]$ ($s = 1, \dots, n; f = n + 1, \dots, m$). В опыте обычно задается закон изменения только одного параметра, например потенциала электрода φ . Изменение остальных параметров обусловлено их зависимостью от φ , друг от друга и от времени, если равновесие в системе устанавливается с конечной скоростью. За равновесными приращениями параметров сохраним обозначения $[\Delta\Gamma_s]$, $[\Delta\mu_f]$. Неравновесные будем обозначать волной, $[\Delta\tilde{\Gamma}_s]$, $[\Delta\tilde{\mu}_f]$. Подстановка равновесных приращений параметров в (5.7.23) дает равновесное приращение натяжения, $\Delta\gamma_e$. Вычитая его из полученного аналогичным путем неравновесного приращения $\Delta\gamma$, находим неравновесную составляющую поверхностного натяжения:

$$\Delta\gamma_n = \Delta\gamma - \Delta\gamma_e = - [\Gamma_p + \Gamma_{ps}] [\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1} [\Delta\tilde{\Gamma}_s - \Delta\Gamma_s] + \\ + ([\Gamma_p + \Gamma_{ps}] [\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1} [\partial\Gamma_s/\partial\mu_g] - [\Gamma_g + \Gamma_{gs}]) [\Delta\tilde{\mu}_f - \Delta\mu_f]. \quad (5.8.1)$$

Рассмотрим разности $[\Delta\tilde{\Gamma}_s - \Delta\Gamma_s]$ и $[\Delta\tilde{\mu}_f - \Delta\mu_f]$. Важны два типа изменения потенциалов μ_f : 1) потенциал μ_f задан так, что закон его изменения не зависит от степени нарушения равновесия; 2) потенциал μ_f задан только в равновесных условиях, и его изменение выходит из-под контроля при отклонении от равновесия. К первому типу относится электрический потенциал φ , необходимое значение которого может быть задано с помощью внешнего источника. Изменение химических потенциалов у поверхности может быть практически устранено увеличением соответствующих объемных концентраций, использованием буферных составов и другими способами. Если эти меры не приняты, то неравновесное изменение μ_f отличается от равновесного, вызванного тем же приращением электрического потенциала φ .

Таким образом, для потенциалов, задаваемых в равновесных и неравновесных условиях:

$$[\Delta\tilde{\mu}_f - \Delta\mu_f] = 0, \quad (5.8.2)$$

в частности,

$$\Delta\tilde{\varphi} - \Delta\varphi = 0. \quad (5.8.3)$$

Для потенциалов, задаваемых только при равновесии,

$$[\Delta\tilde{\mu}_f - \Delta\mu_f] \neq 0, \quad (5.8.4)$$

причем $[\Delta\mu_f] = 0$, если равновесное значение μ_f поддерживается постоянным. Отсюда видно, что некоторые элементы разности $[\Delta\tilde{\mu}_f - \Delta\mu_f]$ равны нулю. Определение других элементов сводится к вычислению переменных приэлектродных концентраций путем решения уравнений диффузии к поверхности при заданных потоках веществ через поверхность. В распространенном случае, когда из всех потенциалов только потенциал ϕ входит в число аргументов γ ($m - n = 1$), разность $[\Delta\tilde{\mu}_f - \Delta\mu_f]$, согласно (5.8.3), обращается в нуль, и второй член в правой части (5.8.4) исчезает:

$$\Delta\gamma_n = -[\Gamma_p + \Gamma_{ps}] [\partial\Gamma_s / \partial\mu_p]^{-1} [\Delta\tilde{\Gamma}_s - \Delta\Gamma_s]. \quad (5.8.5)$$

Если медленно адсорбируются частицы только одного сорта ($n = 1$), то приращение $\Delta\tilde{\Gamma}$ составляет определенную долю равновесного приращения $\Delta\Gamma$,

$$\Delta\tilde{\Gamma} = (1 - \alpha)\Delta\Gamma, \quad 0 \leq \alpha \leq 1; \quad (5.8.6)$$

$\alpha = 0$ при равновесии, $\alpha = 1$ при максимальном отклонении от него. Обобщением этого равенства при любом n служит

$$[\Delta\tilde{\Gamma}_s] = (I - A_v) [\Delta\Gamma_s], \quad (5.8.7)$$

где $I = [\delta_{sp}]$ — единичная матрица; $A_v = [\alpha_{sp}^v]$ — матрица неравновесности, соответствующая определенному (индекс v) закону изменения μ_r со временем:

$$\mu_r = \mu_{ru} + \Delta\mu_r^v f_v(t - t_r). \quad (5.8.8)$$

Индекс u указывает постоянную составляющую либо среднее значение. Из (5.8.7)

$$[\Delta\tilde{\Gamma}_s - \Delta\Gamma_s] = -[\alpha_{sp}^v] [\Delta\Gamma_s], \quad (5.8.9)$$

или

$$[\Delta\tilde{\Gamma}_s - \Delta\Gamma_s] = -[\tilde{\alpha}_{sp}^v] [\partial\Gamma_s / \partial\mu_q] [\Delta\mu_r^v], \quad (5.8.10)$$

так как

$$[\Delta\Gamma_s] = [\partial\Gamma_s / \partial\mu_q] [\Delta\mu_r^v]. \quad (5.8.11)$$

Подставив (5.8.10) в (5.8.5), получим для неравновесной составляющей

$$\Delta\gamma_n = [\Gamma_p + \Gamma_{ps}] [\partial\Gamma_s / \partial\mu_p]^{-1} [\alpha_{sp}^v] [\partial\Gamma_s / \partial\mu_q] [\Delta\mu_r^v]. \quad (5.8.12)$$

Остается найти матрицу неравновесности $[\alpha_{sp}^v]$. Она определяется кинетикой установления равновесия. Так как адсорбированные частицы разных сортов присутствуют на электроде одновременно, то их плотности $\Gamma_1, \dots, \Gamma_n$ зависят в определенной степени друг от друга. Состояние системы не будет равновесным до тех пор, пока хотя бы одно фактическое $\tilde{\Gamma}_s$ отличается от своего равновесного значения Γ_s . Поэтому в общем случае скорость изменения $\tilde{\Gamma}_s$ со временем t зависит от всех $\tilde{\Gamma}_s$ в данный момент:

$$-\left[\frac{\partial\tilde{\Gamma}_s}{\partial t}\right] = F_s([\tilde{\Gamma}_p]). \quad (5.8.13)$$

Отсюда n уравнений для равновесных Γ_p

$$F_s([\Gamma_p]) = 0. \quad (5.8.14)$$

При малых $|\Gamma_p - \tilde{\Gamma}_p|$

$$\left[\frac{\partial \tilde{\Gamma}_s}{\partial t} \right] = \left[\frac{\partial F_s}{\partial \Gamma_p} \right] [\Gamma_s - \tilde{\Gamma}_s], \quad (5.8.15)$$

или

$$\left[\frac{\partial \tilde{\Gamma}_s}{\partial t} \right] = [k_{sp}] [\Gamma_s - \tilde{\Gamma}_s], \quad (5.8.16)$$

где $K = [k_{sp}]$ — матрица поверхностной кинетики; $k_{sp} = \partial F_s / \partial \Gamma_p$ (производная берется при $\tilde{\Gamma}_p = \Gamma_p$). При $n = 2$ (5.8.16) эквивалентно следующему:

$$\begin{cases} \partial \tilde{\Gamma}_1 / \partial t = k_{11} (\Gamma_1 - \tilde{\Gamma}_1) + k_{12} (\Gamma_2 - \tilde{\Gamma}_2), \\ \partial \tilde{\Gamma}_2 / \partial t = k_{21} (\Gamma_1 - \tilde{\Gamma}_1) + k_{22} (\Gamma_2 - \tilde{\Gamma}_2). \end{cases} \quad (5.8.17)$$

Матрица неравновесности A , выражается через матрицу поверхностной кинетики K . Для периодического

$$\mu_r = \mu_{ru} + \Delta \mu_r^\omega \exp i\omega t \quad (5.8.18)$$

имеем

$$\begin{aligned} \Gamma_s &= \Gamma_{su} + \Delta \Gamma_s \exp i\omega t, \\ \tilde{\Gamma}_s &= \Gamma_{su} + \Delta \tilde{\Gamma}_s \exp i\omega t. \end{aligned} \quad (5.8.19)$$

Отсюда $\partial \tilde{\Gamma}_s / \partial t = i\omega \Delta \tilde{\Gamma}_s \exp i\omega t$. Подстановка этих значений в (5.8.16) дает

$$i\omega [\Delta \tilde{\Gamma}_s] = [k_{sp}] [\Delta \Gamma_s - \Delta \tilde{\Gamma}_s], \quad (5.8.20)$$

или

$$[\Delta \tilde{\Gamma}_s] = (i\omega [\delta_{sp}] + [k_{sp}])^{-1} [k_{sp}] [\Delta \Gamma_s]. \quad (5.8.21)$$

Сравнивая это с (5.8.7), находим

$$A_\omega = [\alpha_{sp}^\omega] = I - (i\omega I + K)^{-1} K. \quad (5.8.22)$$

Например, при $n = 2$

$$A_\omega = \begin{bmatrix} \alpha_{11}^\omega & \alpha_{12}^\omega \\ \alpha_{21}^\omega & \alpha_{22}^\omega \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} i\omega + k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & i\omega + k_{22} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{bmatrix}. \quad (5.8.23)$$

Отсюда

$$\begin{cases} \alpha_{11}^\omega = \frac{i\omega (i\omega + k_{22})}{(i\omega + k_{11})(i\omega + k_{22}) - k_{12}k_{21}}, \\ \alpha_{12}^\omega = \frac{-i\omega k_{12}}{(i\omega + k_{11})(i\omega + k_{22}) - k_{12}k_{21}}, \\ \alpha_{21}^\omega = \frac{-i\omega k_{21}}{(i\omega + k_{11})(i\omega + k_{22}) - k_{12}k_{21}}, \\ \alpha_{22}^\omega = \frac{i\omega (i\omega + k_{11})}{(i\omega + k_{11})(i\omega + k_{22}) - k_{12}k_{21}}. \end{cases} \quad (5.8.24)$$

Подобным путем рассчитывается матрица неравновесности для линейного изменения потенциалов:

$$\mu_r = \mu_{ru} + (\Delta \mu_r^\tau / \tau) t, \quad t \leq \tau; \quad (5.8.25)$$

$$A_\tau = [I - \exp(\tau K)] (\tau K)^{-1}. \quad (5.8.26)$$

В случае, когда взаимодействия между адсорбированными частицами разных сортов нет, матрица K становится диагональной, $k_{sp} = 0$ при $s \neq p$. Из (5.8.22) следует, что и матрица A_ω в этом случае также диагональна:

$$\tilde{\alpha}_{pp} = \frac{i\omega}{i\omega + k_{pp}}; \quad \alpha_{sp} = 0 \quad \text{при } s \neq p. \quad (5.8.27)$$

К этому случаю близок тот, когда все элементы матрицы k_{sp} удовлетворяют неравенствам $k_{pp} \ll k_{sp}$, $k_{ps} \ll k_{ss}$. Тогда при определенных частотах формулы (5.8.27) приближенно верны:

$$\alpha_{pp} \approx \frac{i\omega}{i\omega + k_{pp}} \quad \text{при } \omega \approx k_{pp}. \quad (5.8.28)$$

Для $n = 2$ этот результат вытекает из (5.8.24), куда нужно подставить $k_{11} \ll k_{12}$, $k_{21} \ll k_{22}$.

Из $\Delta\gamma = \Delta\gamma_e + \Delta\gamma_n$ и (5.8.12) следует

$$\Delta\gamma(\omega) = \Delta\gamma_e + \sum_{s,p} \alpha_{sp}(\omega) \Delta\chi_{sp}, \quad (5.8.29)$$

где $\Delta\gamma_e$ и $\Delta\chi_{sp}$ являются вещественными функциями величин $\Gamma_p + \Gamma_{ps}$, $\partial\Gamma_s/\partial\mu_q$, $\Delta\mu_r$ и от ω не зависят. Согласно (5.8.22)

$$\tilde{\alpha}_{sp}(0) = 0; \quad \alpha_{pp}(\infty) = 1; \quad \tilde{\alpha}_{sp}(\infty) = 0 \quad \text{при } s \neq p. \quad (5.8.30)$$

Поэтому из (5.8.29)

$$\Delta\gamma(0) = \Delta\gamma_e, \quad (5.8.31)$$

$$\Delta\gamma(\infty) = \Delta\gamma_e + \Delta\chi_{11} + \dots + \Delta\chi_{nn}. \quad (5.8.32)$$

Если $k_{sp} = 0$ при $s \neq p$ и $k_{11} \ll k_{22} \ll \dots \ll k_{nn}$, то

$$\Delta\gamma(\omega) = \Delta\gamma_e + \Delta\chi_{11} + \dots + \Delta\chi_{dd} \quad (5.8.33)$$

при $k_{dd} \ll \omega \ll k_{d+1; d+1}$.

В этом случае по мере увеличения частоты ω слагаемые $\Delta\chi_{sp}$ появляются в сумме (5.8.33) последовательно, и зависимость $|\Delta\gamma|$ от ω имеет вид ступенчатой кривой с подъемами либо спусками в окрестностях частот $\omega = k_{pp}$. В случае, если процессы адсорбции частиц разных сортов совсем не связаны друг с другом, каждое Γ_s зависит только от μ_s и от $\mu_m = \varphi$, $\Gamma_s = \Gamma_s(\mu_s, \varphi)$. В этих условиях матрицы $[k_{sp}]$, $[\alpha_{sp}(\omega)]$, $[\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]$ диагональны и

$$\begin{aligned} \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}(\omega) = & - \left(q + \frac{\partial q}{\partial\varphi} \right) + \\ & + \sum_{p=1}^n \left(\Gamma_p + \frac{\partial\Gamma_p}{\partial\varphi} \right) \left(\frac{\partial\Gamma_p}{\partial\varphi} \middle| \frac{\partial\Gamma_p}{\partial\mu_p} \right) \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + k_{pp}^2}} \exp i \arctg \frac{k_{pp}}{\omega}. \end{aligned} \quad (5.8.34)$$

Из этой формулы могут быть рассчитаны траектории нулей эстанса. При $k_{11} \ll k_{22} \ll \dots \ll k_{nn}$ траектория нуля в координатах модуль эстанса — потенциал состоит из n полуэллипсов, опирающихся на ось потенциала и касающихся друг друга.

Формула (5.8.12) эквивалентна следующей:

$$\partial\gamma_n/\partial\varphi(\omega) = [\Gamma_p + \Gamma_{ps}] [\partial\Gamma_s/\partial\mu_p]^{-1} [\alpha_{sp}^*] [\partial\Gamma_s/\partial\mu_q] [\partial\mu_r/\partial\varphi], \quad (5.8.35)$$

где $\partial\gamma_n/\partial\varphi(\omega) = \partial\gamma/\partial\varphi(\omega) - \partial\gamma/\partial\varphi(0)$ — неравновесная составляющая эстанса. Если все потенциалы, кроме $\varphi = \mu_m$, поддерживаются постоянными, то в столбце $[\partial\mu_r/\partial\varphi]$ m -й элемент равен 1, а остальные равны нулю.

РЕЛЬЕФ ОСЦИЛЛОГРАММ ЭСТАНС — ПОТЕНЦИАЛ

Чтение осциллограмм эстанс—потенциал нуждается в некотором наборе известных элементов. Общие элементы могут быть выявлены путем сопоставления осциллограмм, полученных для различных систем. Некоторые детали осциллограмм и их смысл уже были рассмотрены выше, например нуль эстанса и наклон кривой эстанс—потенциал в окрестности нуля. В этой главе мы рассмотрим происхождение некоторых других особенностей.

К необычным особенностям кривых эстанс—потенциал относится их рельеф. Не столько его форма, сколько само его существование. Термин «рельеф» мы применяем здесь в переносном смысле, чтобы подчеркнуть характерное для указанных кривых чередование максимумов и впадин.

В тех же самых условиях, в которых электрод близок по свойствам к идеально поляризуемому, производная поверхностного натяжения жидкого металла по потенциалу (величина, соответствующая ϕ -эстансу твердого металла) тождественна плотности заряда электрода. Заряд тем больше, чем больше потенциал. Никаких максимумов и минимумов на кривой заряд—потенциал в этих условиях нет. Это монотонная кривая.

Рельеф кривой эстанс—потенциал — одно из проявлений принципиальной разницы между поверхностными натяжениями жидкости и твердого тела, а также между поверхностным натяжением твердого тела и работой образования его поверхности.

§ 6.1. НЕМОНОТОННОСТЬ ОСЦИЛЛОГРАММ

За редкими исключениями все, что касается немонотонности ϕ -эстанса при изменении потенциала, может быть перенесено и на q -эстанс. Это относится к пикам и максимумам эстанса, которые не уничтожаются при таком переходе, и лишь изменяются в масштабе. Ниже, если не оговорено, мы будем иметь в виду q -эстанс.

Пики на кривых эстанс—потенциал свидетельствуют о том, что в некоторой малой области потенциалов состояние межфазного слоя резко меняется. Количественно такое изменение описывается изменением числа частиц определенного сорта в межфазном слое. Например, меняются заряд металла, количество адсорбированных на металле частиц. Как правило, эти величины монотонно зависят от потенциала одной фазы (металл) относительно другой (электролит). Заряд всегда увеличивается с ростом потенциала — подобно тому, как заряд конденсатора увеличивается с ростом напряжения на обкладках. Количество адсорбированных на межфазной границе частиц во многих случаях тоже следует за потенциалом. В тех случаях, когда область адсорбции ограничена на оси потенциалов с обеих сторон, ее границы (на одной из которых идет процесс адсорбции, а на другой процесс десорбции) удалены друг от друга обычно на несколько десятых вольта. Таким образом, на интервале длиной 0,1—0,2 в изменение состава межфазного слоя при известных условиях совершается монотонно при изменении потенциала.

Тем не менее пики и максимумы эстанса возникают в ряде случаев именно на таких интервалах. Необходимо выяснить, почему монотонное изменение состояния межфазного слоя сопровождается немонотонным изменением эстанса.

Распространены и такие случаи, когда обе характеристики монотонны — и состав межфазного слоя, и эстанс. Например, при адсорбции водорода в одно состояние на платине и родии эстанс только увеличивается с ростом количества адсорбированного водорода, образуя при этом монотонный участок кривой эстанс—потенциал. Таким образом, нужно ответить и на вопрос, почему монотонный рост числа адсорбированных частиц в одних случаях дает пик или максимум эстанса, а в других монотонный подъем эстанса.

Чтобы ответить на этот вопрос, воспользуемся сравнением (не являющимся, однако, точной физической аналогией). Измерение эстанса в некоторых отношениях подобно использованию пробного заряда для определения величины другого заряда. По силе, которая действует на пробный заряд в поле измеряемого заряда, делается вывод об искомой величине. При измерении эстанса аналогом пробного заряда является всегда одно и то же приращение заряда Δq , сообщаемое электроду, а регистрируемой силой — соответствующее приращение поверхностного натяжения $\Delta \gamma$.

В чисто электростатических опытах пробный заряд удален от объекта измерения. Важна лишь величина заряда. Свойства той частицы, на которой он сосредоточен, значения в этих опытах не имеют. При измерении эстанса все обстоит иначе. «Пробные» частицы с зарядом Δq поступают непосредственно в межфазный слой и действуют на него не только зарядом, но и своими «личными» качествами. Водород, адсорбированный на платине, дает в измеряемую силу $\Delta \gamma$ вклад, на порядок превосходящий тот, который при том же Δq дают электростатически адсорбированные ионы. Причина такого различия — в неэлектростатическом взаимодействии адсорбирующихся частиц с металлом. В данном случае это выражается в образовании ковалентных связей между водородом и платиной.

Однако даже при таком усложнении мы вправе ожидать монотонного изменения $\Delta \gamma$ при монотонном изменении состава межфазного слоя, если «пробный» заряд Δq остается одним и тем же на протяжении всего опыта. Последнее означает, что постоянными должны быть и величина Δq (это автоматически выполнено при измерении q -эстанса $\partial \gamma / \partial q$), и его состав. Второе условие выполнено не всегда. Пики и максимумы эстанса возникают тогда, когда оно нарушено.

Под составом Δq здесь подразумеваются сорта частиц, участвующих в заряджении межфазного слоя, и доли разных сортов в этом процессе. Частицы, дающие основной вклад в $\Delta \gamma$, могут быть вообще не заряжены, например молекулы воды, и тогда Δq является лишь косвенной характеристикой количества адсорбированных частиц (хотя они электронейтральны, их приход и уход меняют диэлектрические свойства межфазного слоя и связаны поэтому с притоком заряда на обкладки межфазного слоя, если разность потенциалов между фазами поддерживается постоянной).

Таким образом, в отличие от пробного заряда электростатики заряд Δq при измерении эстанса служит формальной характеристикой внешнего воздействия на межфазный слой и противодействия, испытываемого прибором. Сила этого воздействия становится определенной лишь после того, как указано, за счет каких частиц и в результате какого процесса достигнуто приращение заряда. Она различна для разных процессов. Поэтому если на фоне одного процесса (например электростатическое заряджение границы раздела фаз) по мере изменения потенциала на короткое время возникает второй процесс, дающий при том же Δq больший вклад в $\Delta \gamma$ (десорбция воды в определенной области потенциалов, заканчивающаяся снятием всех молекул

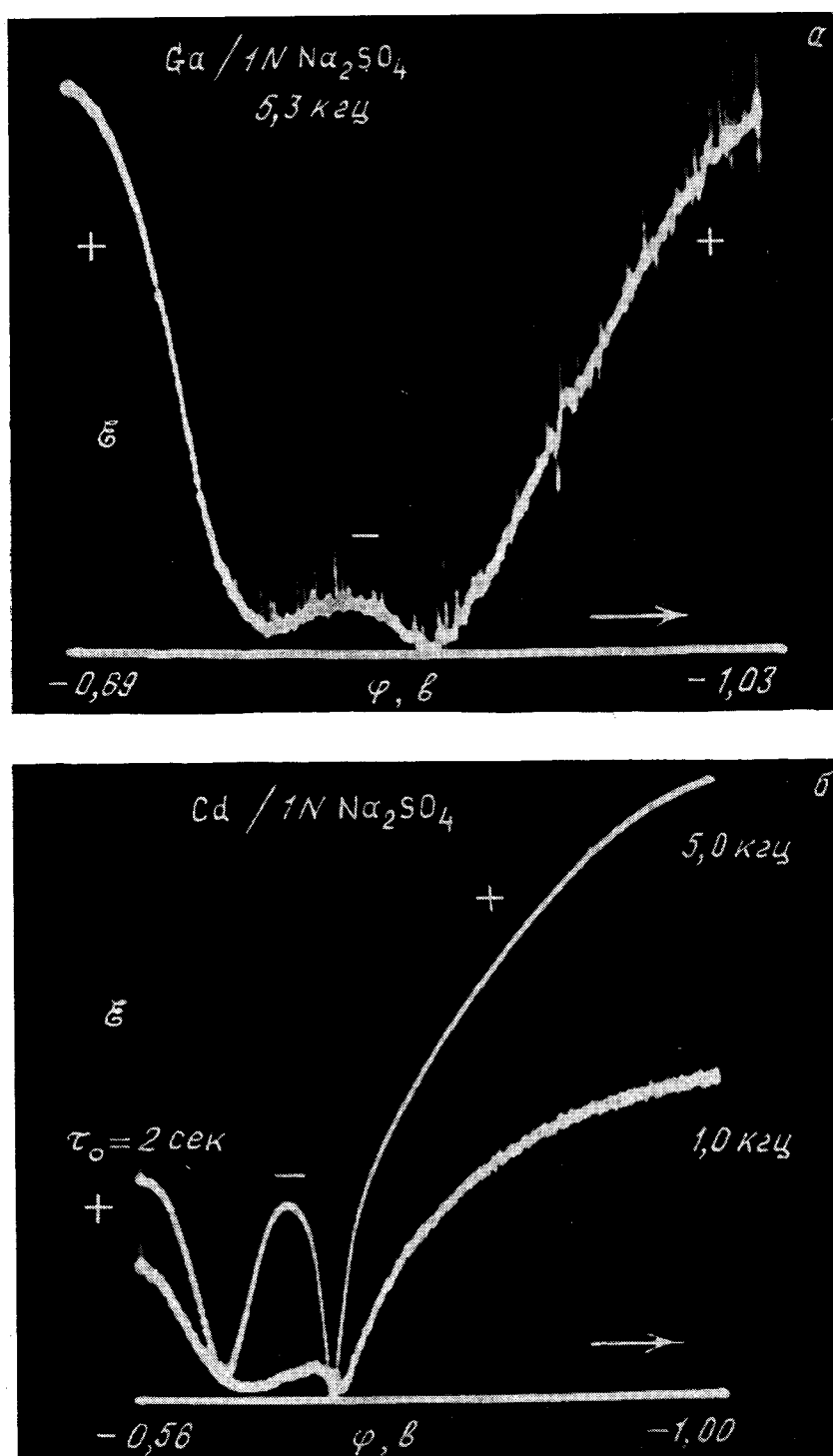


Рис. 6.1. Кислородный (слева) и двойнослойный (справа) нули эстанса на галлии (а) и кадмии (б)

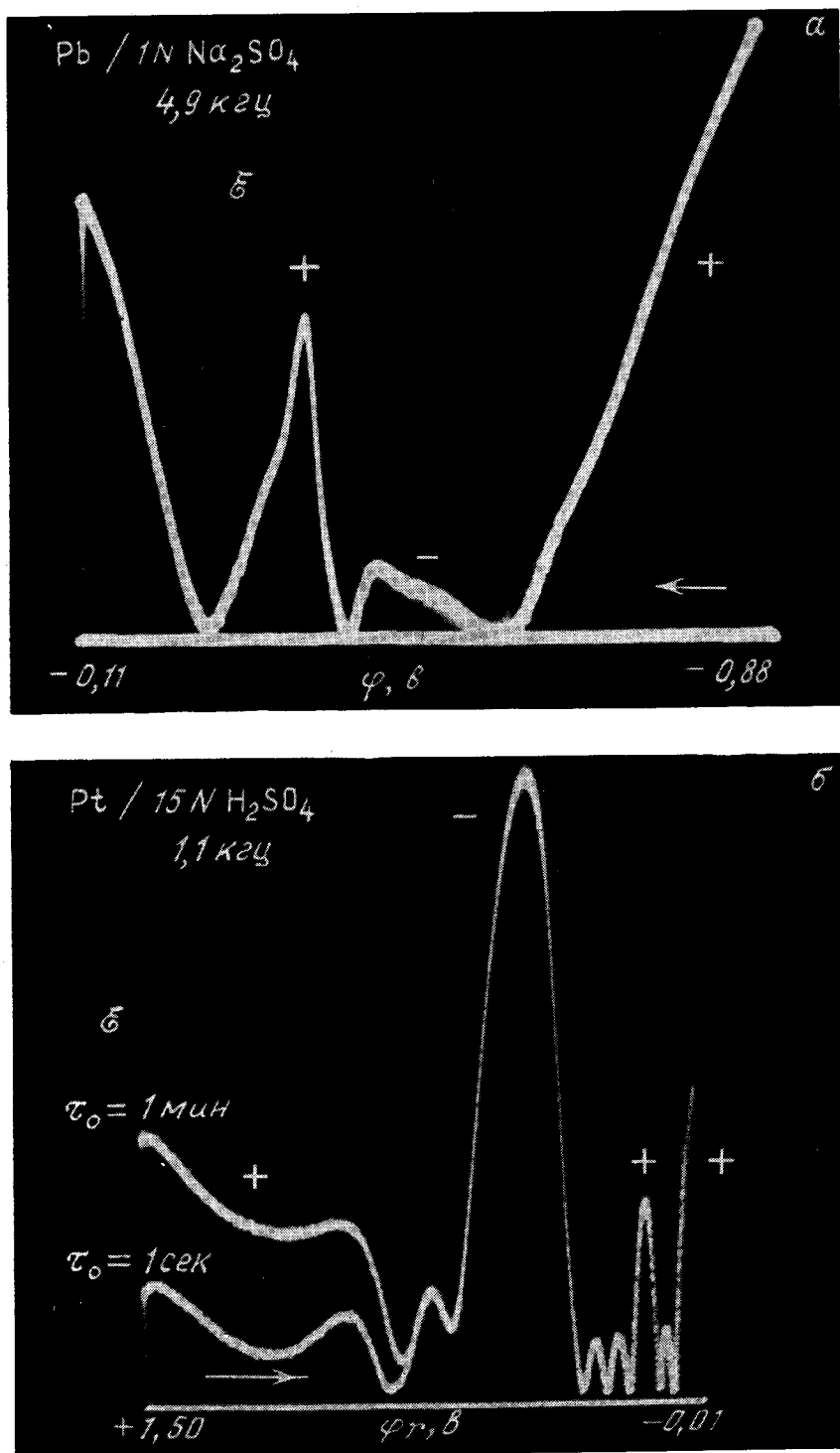


Рис. 6.2. Нули эстанса на свинце (а) и платине (б)

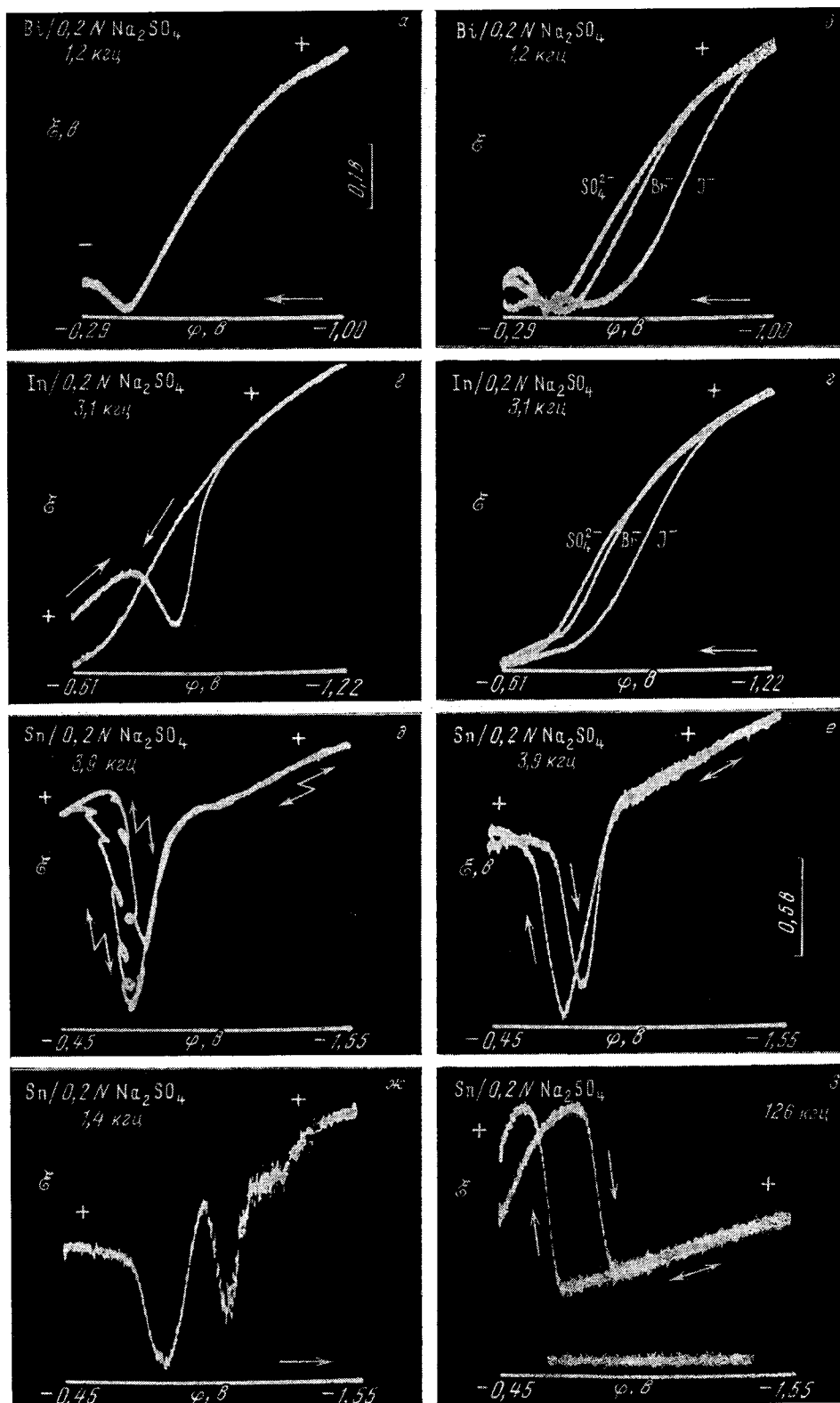


Рис. 6.3. Нули эстанса на висмуте (а, б), индии (в, в) и олове (д — ж)

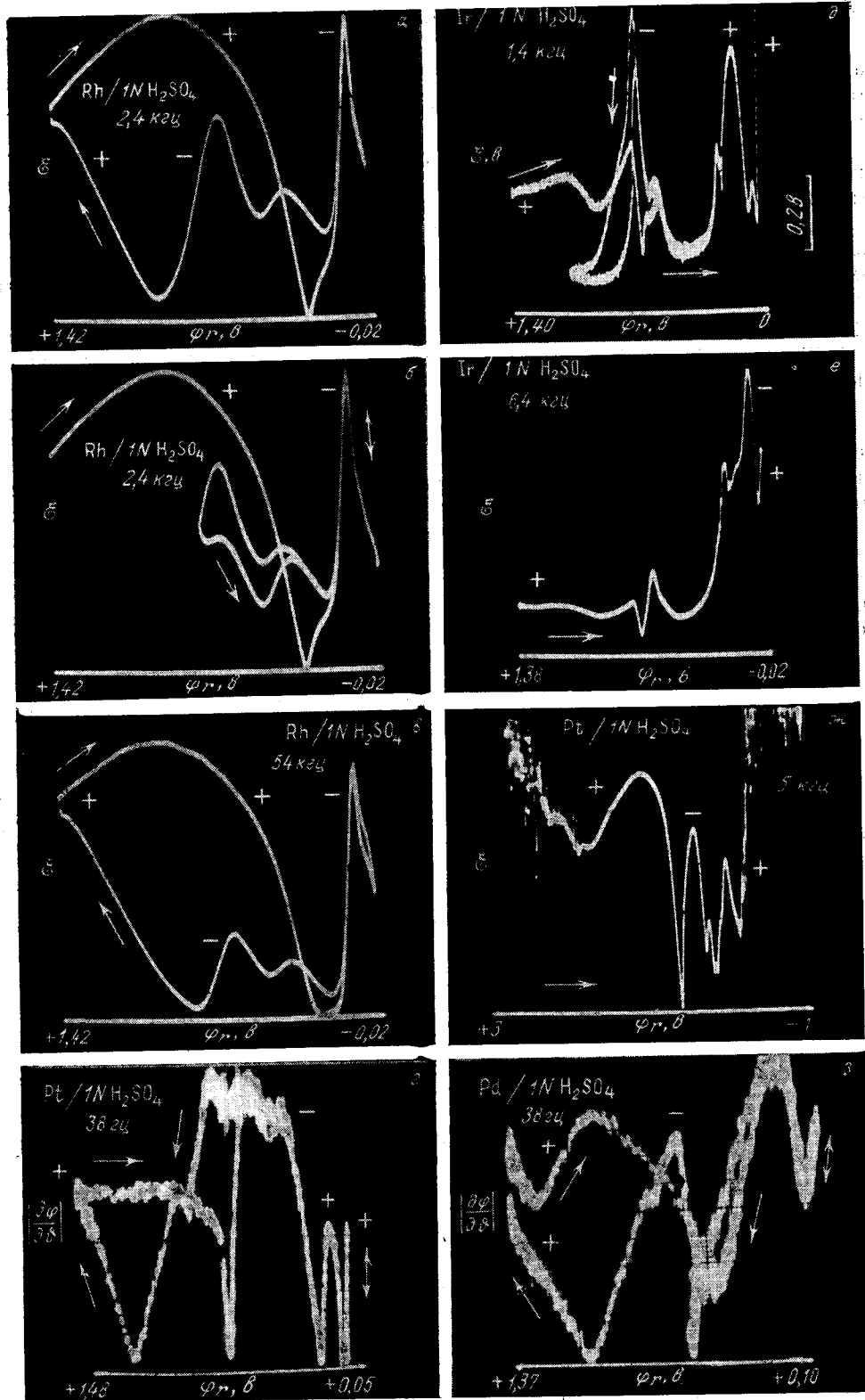


Рис. 6.4. Нули эстанса на платиновых металлах

воды, хемосорбированных на металле), то на кривой этанс—потенциал появляется максимум (несмотря на то что при десорбции воды состав межфазного слоя меняется монотонно).

С другой стороны, адсорбция водорода в одно состояние на платине дает монотонный ход этанса с потенциалом потому, что на всем протяжении соответствующей области потенциалов приращение Δq достигается практически целиком за счет одного и того же процесса — разряда ионов водорода до атомов, адсорбированных в одном и том же состоянии. Когда же потенциал входит в ту область, где наряду с продолжением первого процесса начинает заполняться другое состояние водорода, то состав Δq вновь испытывает кратковременное изменение и на кривой этанс—потенциал снова возникает максимум, имеющий вид пика из-за узости той области потенциалов, где сосредоточен второй процесс.

Таким образом, на рельеф кривых этанс—потенциал влияют два фактора: состояние межфазного слоя в целом и поведение «пробных» частиц на поверхности. Отсюда, в частности, следует, что форма кривой этанс—потенциал может дать сведения о том, как Δq распределяется между отдельными сортами адсорбирующихся частиц и как частицы каждого сорта распределяются между различными типами вакансий на поверхности. Последнее важно в связи с тем, что электрические методы (метод заряжения межфазного слоя, метод емкости) регистрируют суммарный поток заряженных частиц на поверхность, но не различают в нем ответвлений к отдельным типам мест на поверхности.

§ 6.2. АНОМАЛЬНАЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОСТЬ ЭТАНСА ПРИ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Нуль этанса, соответствующий точке нулевого заряда (но не обязательно совпадающий с ней), делит кривую этанс—потенциал на катодную и анодную ветви. При достаточно отрицательных потенциалах этанс положителен

$$\partial\gamma/\partial q > 0 \quad \text{при } \varphi < \varphi_z, \quad (6.2.1)$$

где φ_z — потенциал нуля (наиболее катодного, если нулей у этанса несколько). По мере увеличения потенциала этанс проходит через нуль и становится отрицательным. В водных растворах выше некоторого потенциала электрод окисляется. На окисленной поверхности этанс, как правило, положителен (левые концы большинства кривых на рис. 6.1—6.4):

$$\partial\gamma/\partial q > 0 \quad \text{при } \varphi > \varphi_{ox}, \quad (6.2.2)$$

где φ_{ox} — потенциал кислородного нуля этанса. Эта закономерность установлена для Pt, Ir, Pd, Rh, Cd, Pb, W, Sn, In, Ga, Zn, Ni, Co, Fe. Таким образом, если $\varphi_{ox} > \varphi_z$, то с ростом потенциала этанс проходит через нуль по меньшей мере дважды. Число нулей четно. Зависимость модуля этанса от потенциала, содержащая все нули, приобретает форму буквы W или нескольких букв W, соединенных последовательно (рис. 6.1, 6.2, б). Кислородным нулем этанса мы называем нуль кривой этанс—потенциал, соответствующий окислению поверхности электрода либо снятию с нее окисла. На катодных кривых платины и палладия кислородный нуль расположен под максимумом тока, расходуемого на восстановление монослоя окисла (рис. 1.6; модуль этанса $|\partial\gamma/\partial q|$ сопоставлен с током j).

Если φ_z и φ_{ox} близки друг к другу, то оба нуля сливаются (Sn, In). Если же $\varphi_{ox} < \varphi_z$, то катодная и кислородная ветви этанса перекрываются, и этанс положителен всюду (Zn).

Характеристики кислородной ветви кривой эстанс—потенциал определяют деформацией твердого слоя диполей, образовавшегося в результате присоединения атомов кислорода к поверхностным атомам металла. По знаку и величине эстанса можно сделать определенные выводы о структуре этого слоя. То, что при достаточно анодных потенциалах эстанс кислородной ветви аномально положителен у разных металлов, указывает на сходство структуры поверхностных окислов этих металлов. Из $\partial\gamma/\partial q > 0$ следует $\partial\phi/\partial\theta > 0$. Это означает, что на кислородной ветви упругое увеличение площади электрода ($\Delta\theta > 0$) при разомкнутой цепи приводит к росту его потенциала ($\Delta\phi > 0$). Количественно вопрос о влиянии поляризации окисного слоя на величину эстанса рассмотрен в § 6.5.

У платины, палладия, иридия и родия (рис. 6.4) эстанс кислородной ветви меняется относительно слабо с потенциалом, если поверхностный окисел образован при достаточно анодных потенциалах (от +1,4 до +1,8 в для платины), что эквивалентно образованию монослоя. При окислении поверхности платины в области потенциалов, где выделяется кислород (рис. 6.4, ж), эстанс приобретает значение $\partial\gamma/\partial q = \partial\phi/\partial\theta \approx +2$ в. Относительно слабое (по сравнению с другими участками кривой) влияние потенциала на величину эстанса в кислородной области потенциалов платины указывает на слабое изменение параметров поверхностного окисла при изменении электрического поля. Некоторый рост эстанса с убывью анодного потенциала (рис. 6.4, ж, слева) может быть связан — по крайней мере частично — с влиянием заряда двойного слоя. Действительно, на неокисленной поверхности металла в отсутствие осложнений эстанс возрастает при смещении потенциала электрода в отрицательную сторону (рис. 6.3, а, 1.1, б; на этих осциллограммах при прохождении кривой слева направо эстанс меняется от отрицательных значений к положительным, проходя через нуль).

При восстановлении окисла эстанс в первом приближении меняется линейно с количеством восстановленного окисла (рис. 6.5). Оно пропорционально площади под кривой ток—время, которая снята на рис. 1.6, а вместе с кривой эстанс—потенциал (ввиду линейного изменения потенциала со временем — в данном случае со скоростью 0,1 в/сек — ось абсцисс можно рассматривать и как ось потенциала, и как ось времени).

Оставшиеся на электроде продукты восстановления исходного окисла и вновь адсорбированные частицы (хемосорбированная вода) образуют поверхностный слой с иным дипольным моментом, чем до восстановления. Такое превращение можно представить как снятие с поверхности одних диполей и замену их другими. Линейное изменение эстанса с количеством диполей на поверхности указывает на присутствие в эстансе значительной дипольной со-

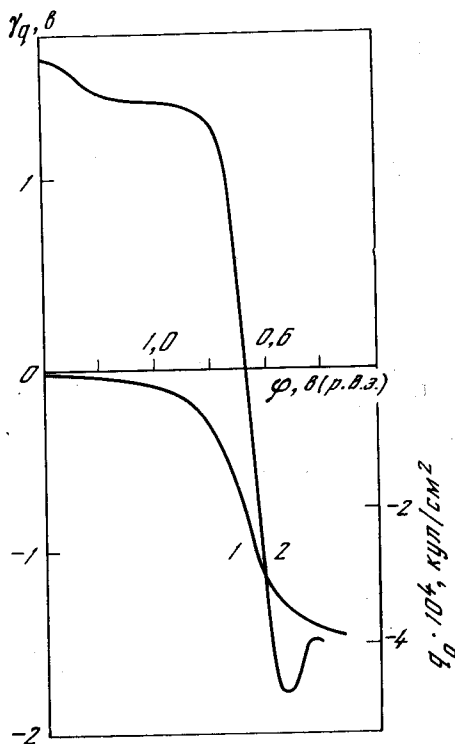


Рис. 6.5. Поверхностная плотность окисла q_0 в электрических единицах (1) и эстанс γ_q (2) при электровосстановлении окисленной поверхности платины в 1 N H_2SO_4

ставляющей (§ 4.10). В данном случае диполи окисла образуют монослой и их количество характеризует степень покрытия поверхности. Линейное изменение эстанса с количеством диполей на поверхности наблюдается также в случае многоатомных окисных пленок, например, на вольфраме (§ 6.4). В последнем случае количество диполей характеризует толщину пленки, и можно говорить об изменении эстанса с толщиной пленки. Однако определяющим в обоих случаях является именно количество диполей на поверхности.

§ 6.3. ОКИСЛЕННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Многие металлы в водных средах покрыты фазовой пленкой окисла, которая не разрушается вплоть до потенциалов выделения водорода на электродах из этих металлов [172, 173]. К ним относятся тантал, цирконий, вольфрам, молибден, ванадий, титан и некоторые другие. Толщина фазовой пленки может быть увеличена выдержкой в анодной области потенциалов и меняется в пределах от десятков до тысяч ангстрем. На некоторых металлах в широком интервале потенциалов толстые пленки являются изолирующими. При этом значительная часть разности потенциалов между электродом и электролитом падает внутри окисной пленки и может достигать нескольких десятков вольт. В ряде случаев эти пленки ведут себя, как полупроводники. На окисленных металлах адсорбируется водород [174, 175].

В таких условиях метод эстанса регистрирует одновременно несколько эффектов: изменения поверхностных натяжений на границах окисел — электролит и окисел — металл, а также напряжения в объеме окисной пленки, вызванные электрическим полем и абсорбцией частиц из электролита. Последние два фактора имеют основное значение в случае толстых пленок.

Осциллограммы эстанс — потенциал для электрополированных электродов с окисленной поверхностью показаны на рис. 6.6—6.11. Их характерные участки: 1) область адсорбции водорода (Mo, W, Ti, Nb, обозначена символом Н); 2) область окисной пленки с собственным дипольным моментом (W, обозначена WO); 3) область пленки без собственного момента (Ti, Ta, Zr, обозначена O); 4) область нагрева пленки током утечки (Re, Cr, V, обозначена TF); 5) область электрорастворения активированного металла (Re, обозначена TD).

Адсорбция водорода на W, Ti, Nb, Ta, Sb была обнаружена Вермилия [174] по резкому возрастанию емкости электрода при сдвиге потенциала в катодную сторону. На основе этих данных были развиты представления, согласно которым водород находится в окисной пленке в виде пространственного протонного заряда [174].

Вопрос о состоянии водорода в пленке может быть выяснен методом эстанса. Если это пространственный заряд, то между протонами должно существовать отталкивательное взаимодействие. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону пространственный заряд увеличивается и соответственно увеличивается приращение поверхностного давления, вызванное введением в пленку одного и того же количества протонов (последнее обеспечивается поддержанием одной и той же амплитуды тока при всех потенциалах). Это значит, что в области адсорбции водорода эстанс должен сильно возрастать при изменении потенциала в отрицательном направлении (наклон кривой эстанс — потенциал должен составить —1).

Опыт обнаруживает противоположную картину: в области адсорбции водорода эстанс практически не зависит от потенциала (W) либо меняется ступенчато с четкими горизонтальными участками между ступенями (Mo, Ti — по две ступени). Фаза переменного поверхностного натяжения относительно фазы заданного переменного тока одинакова с точностью 1% в области адсорбции водорода и за ее пределами. Это показывает, что тепло, выделяющее-

Обнаружены 4 участка
1) 6.6-6.8 э.с. 7.0-7.2 э.с.
2) 7.2-7.4 э.с. 7.4-7.6 э.с.
3) 7.6-7.8 э.с. 7.8-8.0 э.с.
4) 8.0-8.2 э.с. 8.2-8.4 э.с.

ся при адсорбции водорода на электроде, пренебрежимо мало и что в водородной области потенциалов эстанс на W, Mo, Ti и Nb обусловлен практически только вкладом адсорбированного водорода в эффективное поверхностное натяжение (произведение внутреннего напряжения в пленке на ее толщину). Независимо от толщины пленки (от десятков до сотен ангстрем) этот вклад на вольфраме при $\varphi = +0,1$ в (р.в.э) составляет $-0,6 \cdot 10^{-12}$ дин/см при вхождении в пленку одного атома водорода на 1 см^2 поверхности электрода (электролит — $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$). На вольфраме вклад водорода остается приблизительно постоянным по мере заполнения окисной пленки водородом (при отрицательном смещении потенциала убыль эстанса — лишь 5% на 0,1 в). Приблизительное постоянство вклада на вольфраме и даже некоторая убыль его с ростом заполнения указывают на отсутствие отталкивательного взаимодействия между частицами водорода в окисной пленке. Таким образом, в рассмотренных окисных пленках водород находится в атомарном состоянии. Вклад водорода в поверхностное натяжение обусловлен взаимодействием атома водорода с решеткой окисла. Состояние водорода, подобное газообразному, исключается, так как с ростом температуры от 20 до 90° С вклад водорода не увеличивается.

Ступени на кривых эстанс—потенциал титана и молибдена показывают, что водород на этих металлах последовательно адсорбируется в несколько состояний, которым соответствуют различные вклады водорода в натяжение окисной пленки.

§ 6.4. ДАВЛЕНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА И СТРУКТУРА ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ НА ВОЛЬФРАМЕ

Обнаружено, что на вольфраме с различной степенью окисления поверхности кривые эстанс—потенциал точно совпадают на всем протяжении водородной области потенциалов, несмотря на то что за пределами водородной области эти кривые сильно различаются (рис. 6.6). На рис. 6.8, а (W в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$) первая кривая эстанса снимается от катодного конца ($-0,23$ в отн. р.в.э., справа) к анодному ($+1,43$ в, слева). Вначале следует водородный участок, почти горизонтальный, со слабым подъемом в сторону анодных потенциалов. В этой области эстанс положителен. Затем при $+0,40$ в кривая проходит через нуль, и эстанс становится отрицательным (этот участок тоже находится над нулевой линией, поскольку осциллограмма регистрирует абсолютные значения эстанса). В окрестности указанного нуля и в водородной области кривая обратима. Экстремум после нуля (наибольшее отрицательное значение эстанса достигается при $+0,71$ в) указывает на начало необратимого превращения на поверхности окисной пленки. После экстремума эстанс второй раз проходит через нуль и становится положительным, как и в начале кривой. Эстанс меняется здесь не только с потенциалом, но и со временем. Чем выше конечный потенциал (в данном случае $+1,43$ в), тем выше конечное положительное значение эстанса.

При обратном ходе кривой (от $+1,43$ до $-0,23$ в) эстанс все время остается положительным. Вначале следует горизонтальный участок кривой, затем небольшой подъем, спад и горизонтальный участок адсорбции водорода, точно совпадающий с таким же участком на первой кривой. При начале обратной кривой от более высоких анодных потенциалов анодный участок кривой становится выше, однако водородный участок остается прежним и точно накладывается на водородные участки прямой и обратной осциллограммы, начинающейся от меньшего анодного потенциала (рис. 6.8, б, обе кривые эстанс—потенциал сняты от $+1,43$ в, однако верхней кривой предшествовала выдержка электрода при $+2,8$ в в течение 30 сек). При циклическом изменении потенциала воспроизводится кривая без нулей (рис. 6.9, а); обратный ход

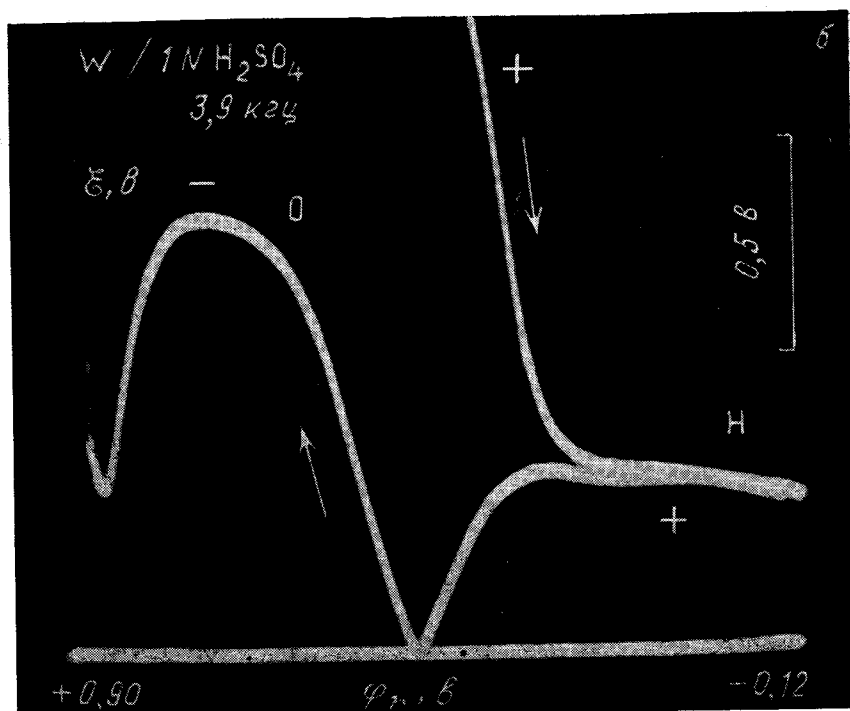
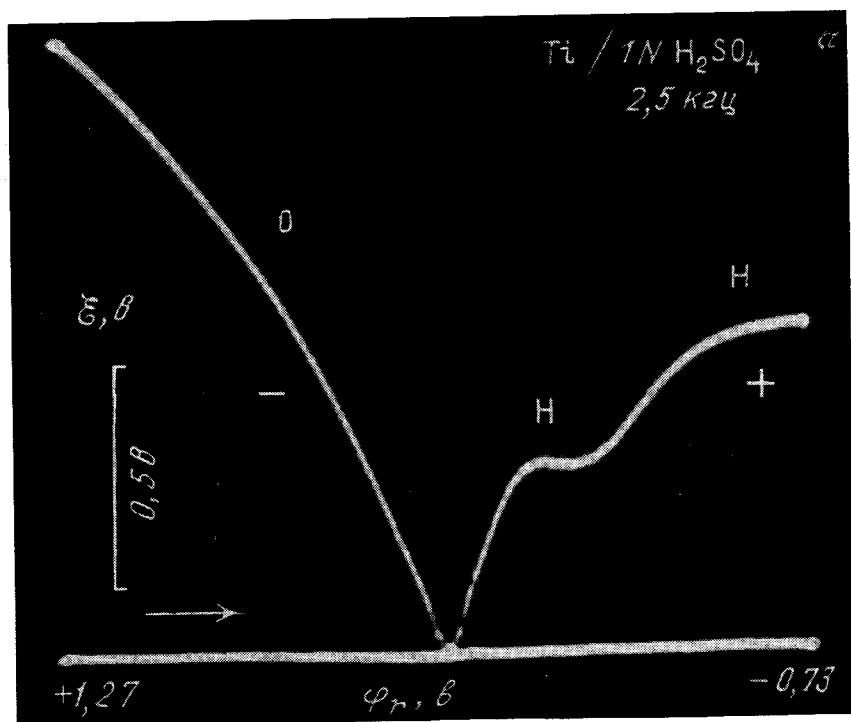


Рис. 6.6. Эстанс титана и вольфрама

а — ступенчатый подъем водородной ветви эстанса на титане; б — слияние водородных ветвей эстанса на вольфраме до и после окисления при $+5 \text{ в}$ в течение 30 сек

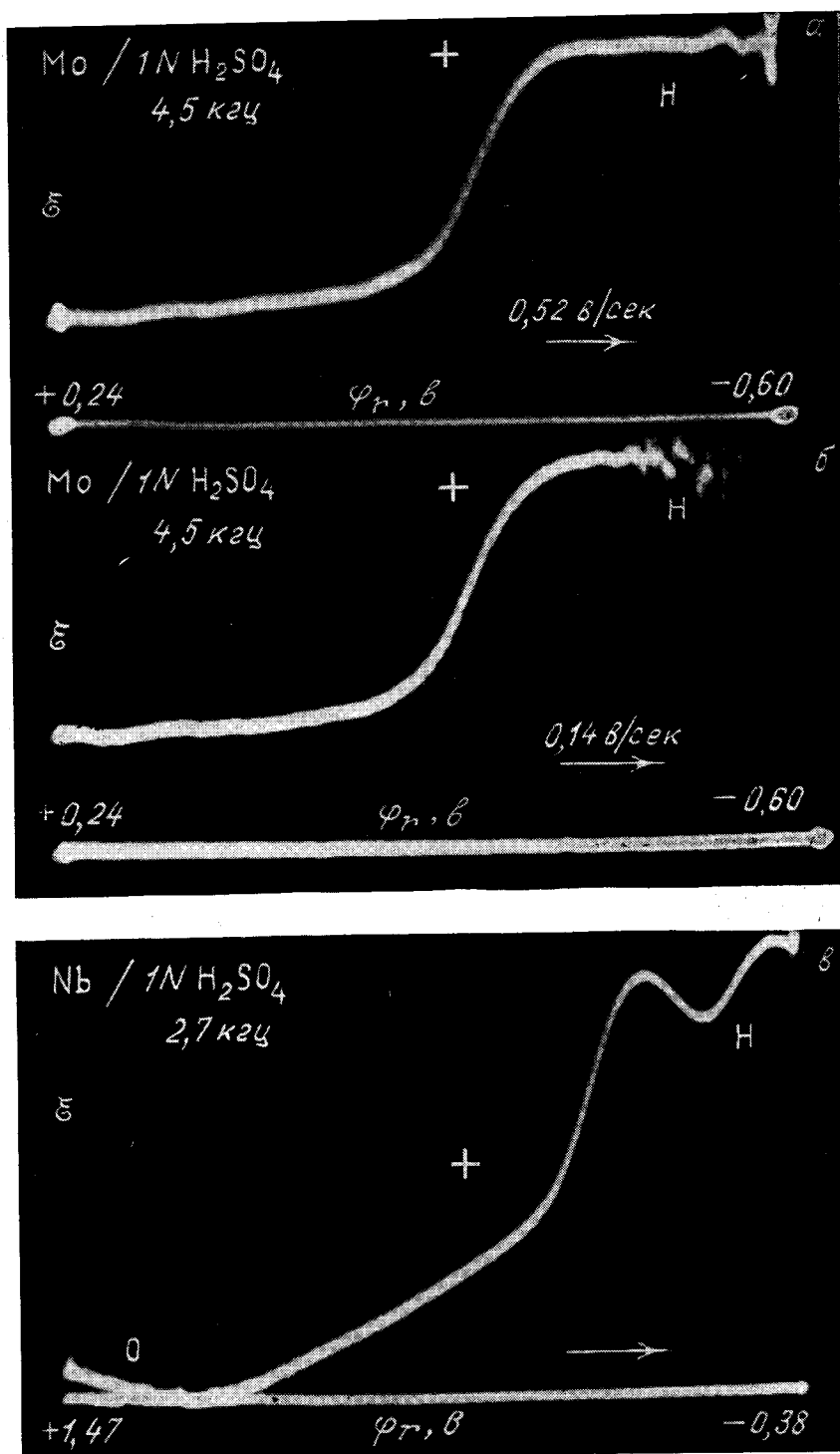


Рис. 6.7. Этанс молибдена (а, б) и ниобия (в)

Увеличение скорости изменения потенциала от 0,14 в/сек (б) до 0,52 в/сек (а) позволяет опередить появление помех, связанных с началом выделения пузырьков водорода на электроде (б, справа)

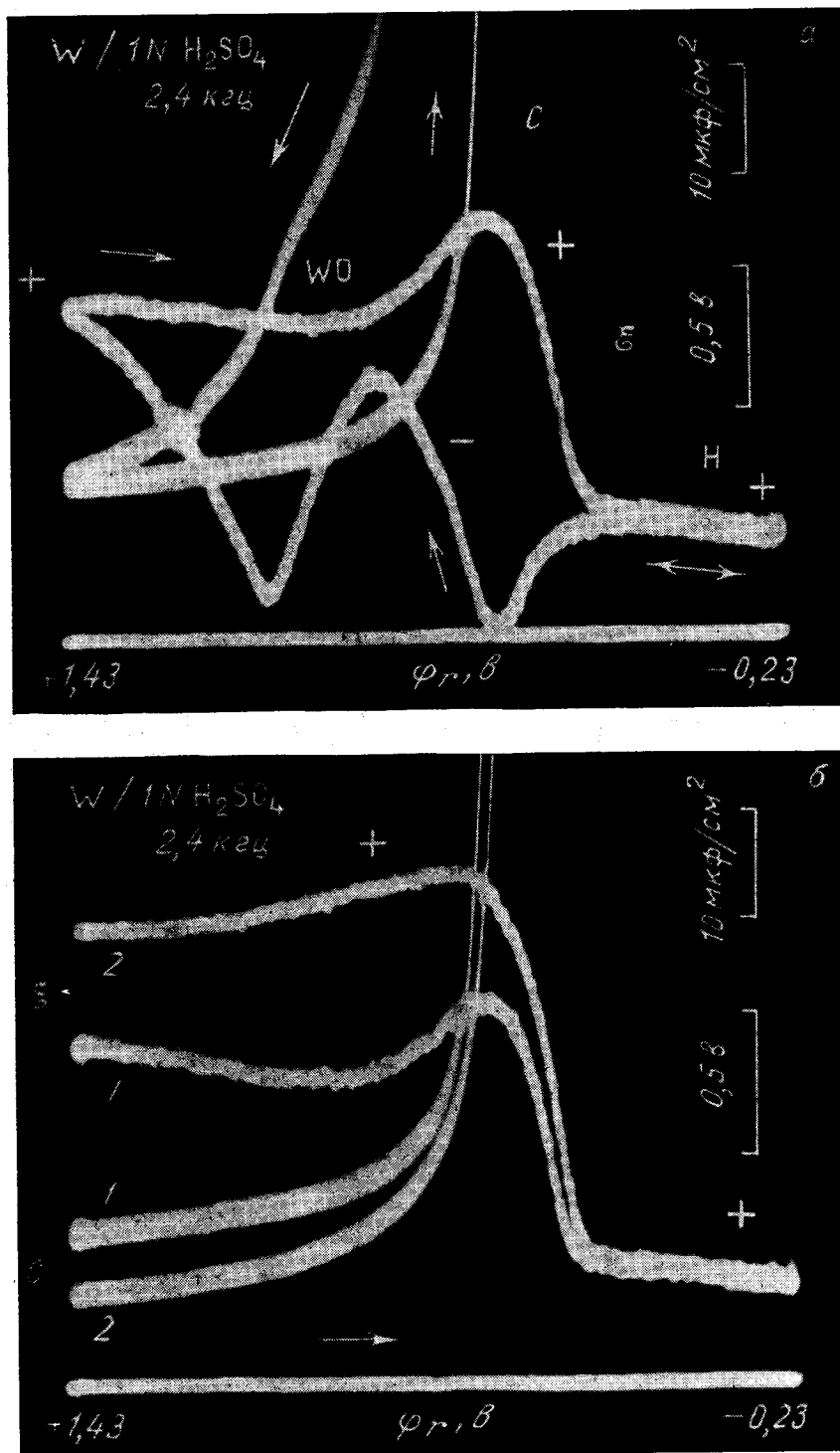


Рис. 6.8. Одновременно снятые зависимости эстанса \mathcal{E} и емкости C от потенциала на вольфраме в серной кислоте

а — анодный и затем катодный ход развертки; б — разные степени (1 и 2) окисления вольфрама; дополнительное окисление снижает емкость и увеличивает эстанс

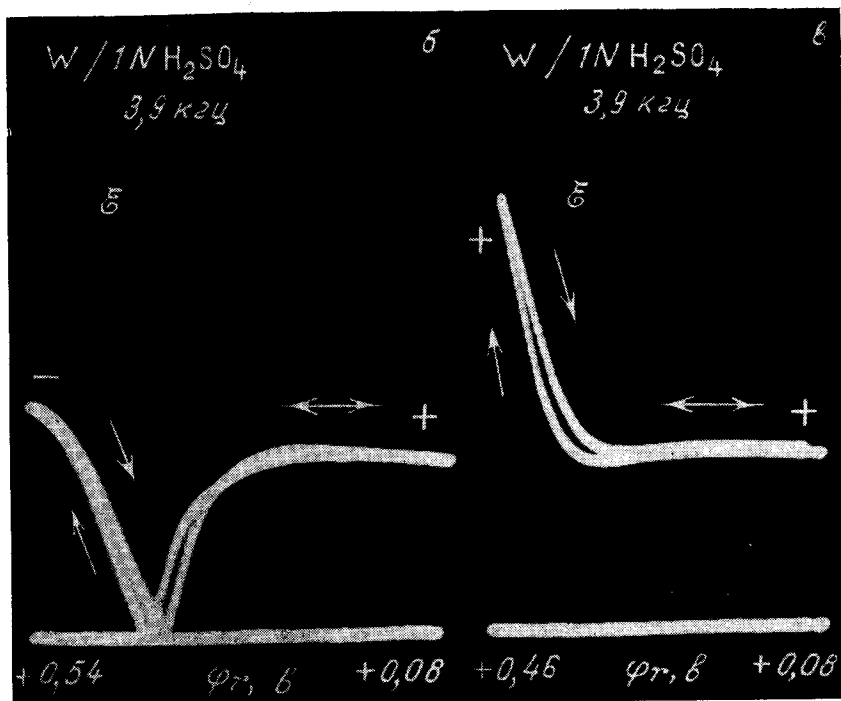
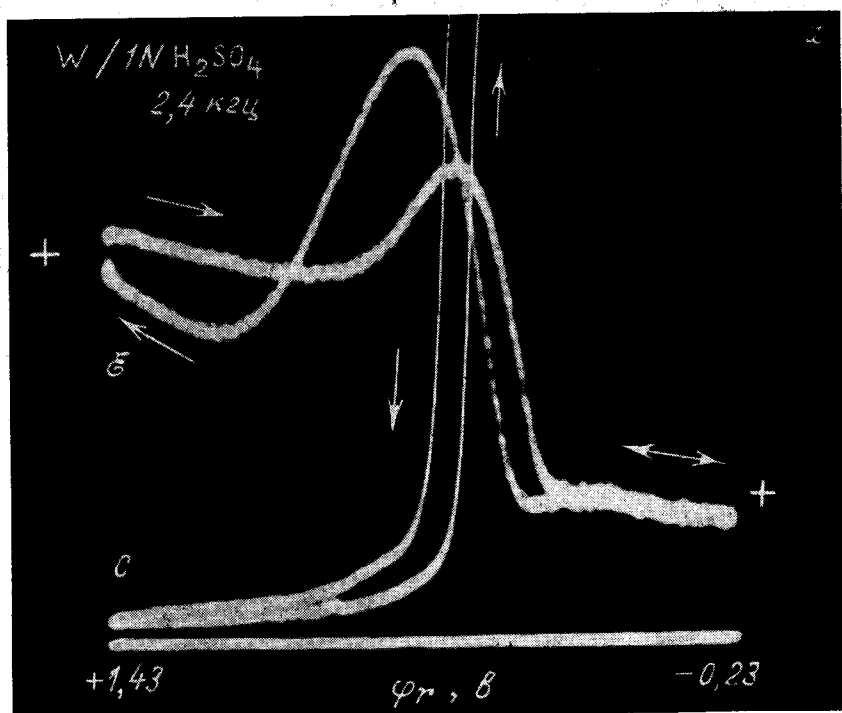


Рис. 6.9. Осциллограммы эстанс—потенциал на вольфраме, снятые в анодном и катодном направлениях

а — в широкой области потенциалов; б и в — в водородной области соответственно до и после окисления вольфрама при +1,40 в

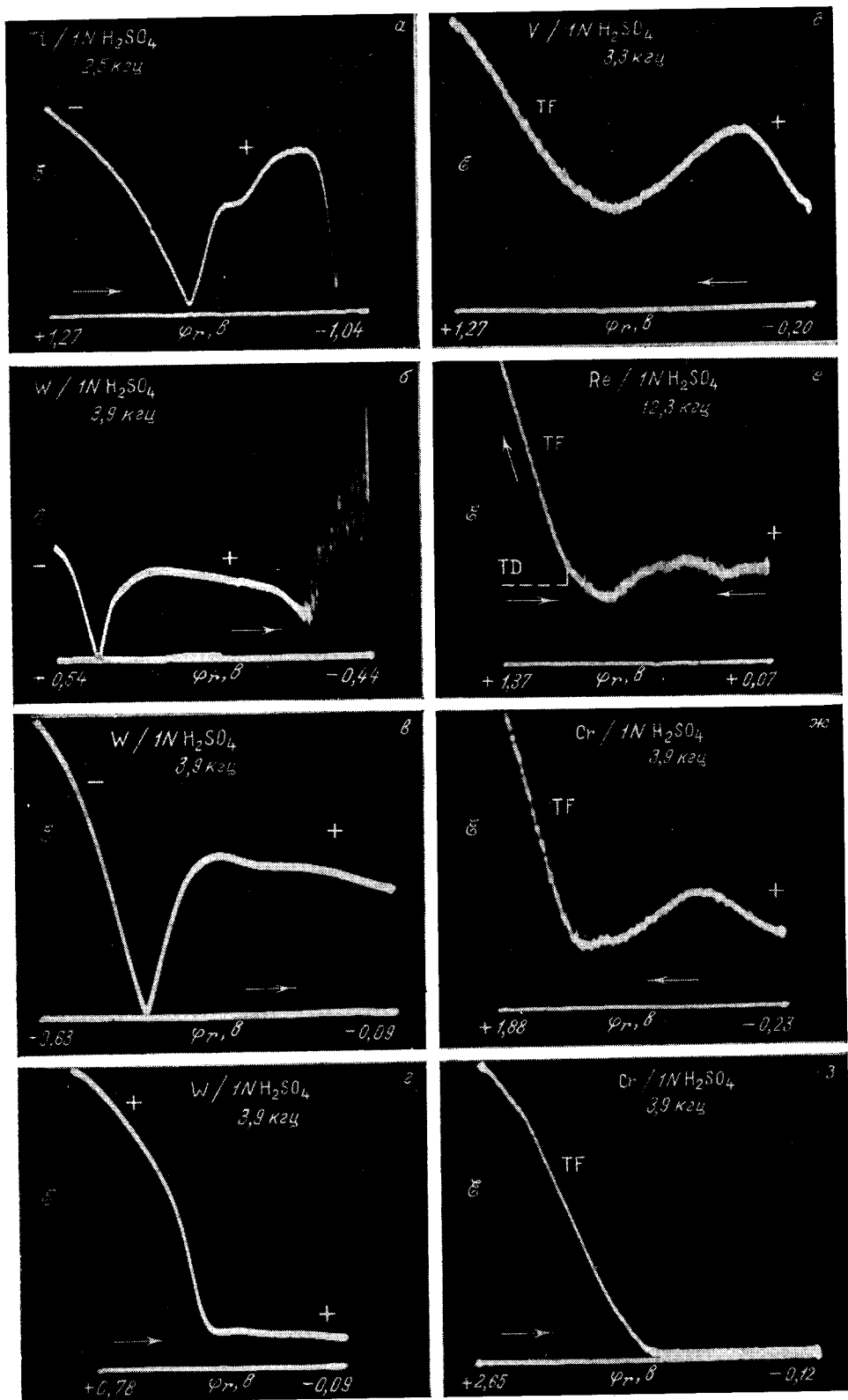


Рис. 6.10. Осциллограммы эстанс—потенциал на окисленных поверхностях

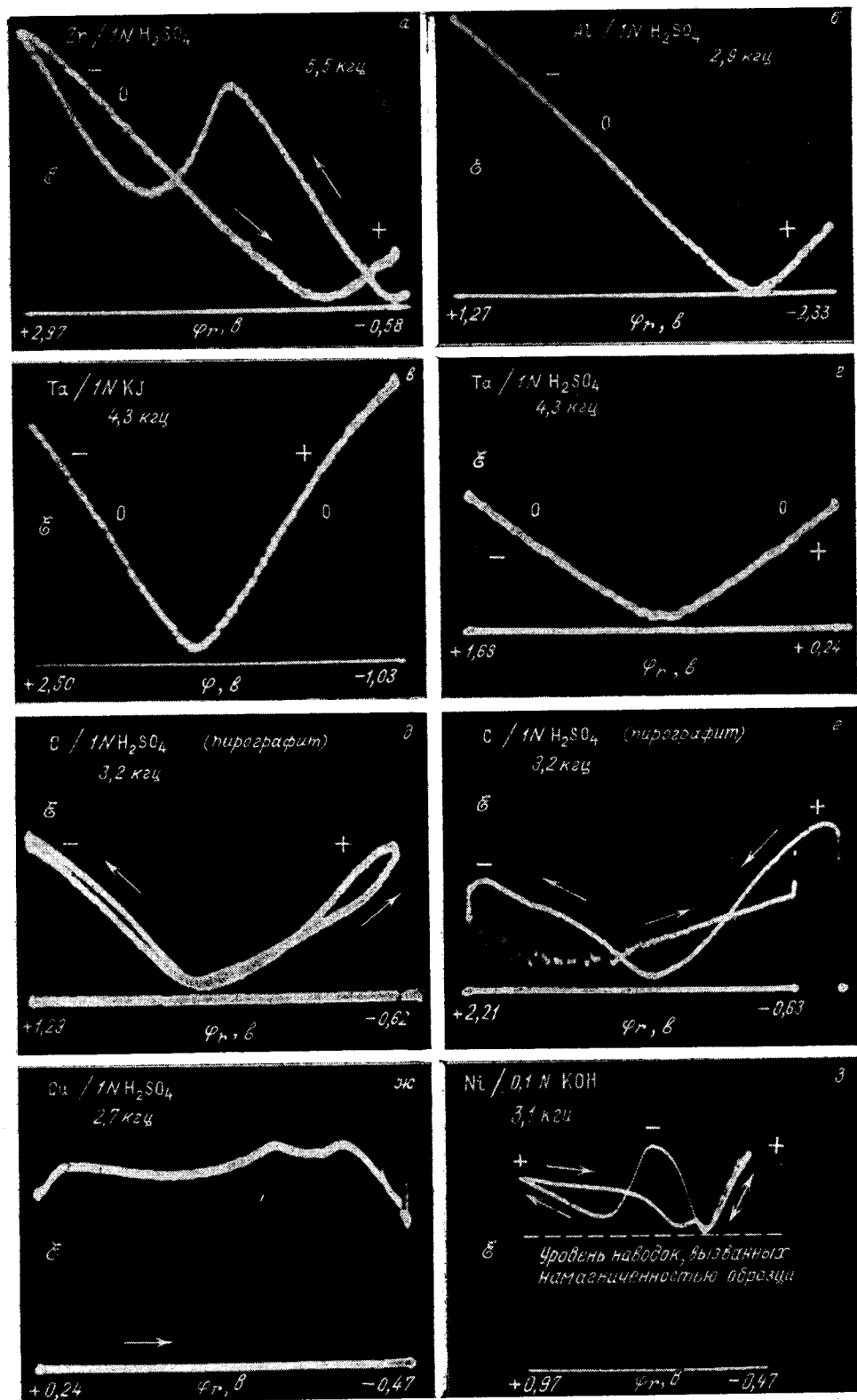


Рис. 6.11. Осциллограммы эстанс—потенциал на окисленных поверхностях

совпадает с обратным ходом первого цикла; прямой ход второго и последующего циклов отличается от обратного только в окрестности потенциала $+0,7$ в, где эстанс прямой осциллограммы выше, чем обратной. На рис. 6.8 одновременно с кривыми эстанс—потенциал сняты кривые емкость—потенциал, полученные путем избирательной регистрации переменного тока при изменении потенциала электрода с постоянной амплитудой на частоте 130 гц.

Описанные здесь кривые эстанс—потенциал вольфрама в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ похожи на кривые платины в той же среде (глава 8). Сходство в том, что прямая и обратная осциллограммы первого цикла совпадают в водородной области и значительно расходятся за ее пределами. Сходство это, однако, формальное. Дело в том, что на платине при возвращении потенциала из кислородной области в водородную состояние поверхности полностью восстанавливается. Водородные участки прямого и обратного хода совпадают на платине потому, что каждому потенциалу водородной области соответствует только одно состояние поверхности платины и это состояние меняется вдоль водородной области обратимо. Поэтому у платины второй цикл кривых, начинающийся из водородной области, точно повторяет первый цикл.

У вольфрама же второй цикл сильно отличается от первого. Состояние поверхности вольфрама не восстанавливается (за время цикла) при возвращении потенциала в водородную область. Каждому потенциалу водородной области соответствуют различные состояния поверхности вольфрама, зависящие от положения анодной границы цикла. Таким образом, водородные участки кривой эстанс—потенциал у вольфрама одинаковы именно при различных состояниях поверхности.

Этот кажущийся парадоксальным факт мы объясняем существованием тонкого изолирующего покрытия (толщиной порядка 10 \AA) поверх толстой проводящей пленки окисла (толщиной порядка 100 \AA и более). Покрытие образуется в результате превращения при $+0,7$ в, во время первого цикла (прямой ход от $-0,23$ до $+1,43$ в, кривая с двумя нулями). Адсорбированный на вольфраме водород локализуется в толстой пленке окисла. Его вклад в поверхностное натяжение определяется свойствами этой пленки и не зависит от ее толщины, а также от толщины изолирующего покрытия. Из совпадения водородных участков кривых, снятых от различных анодных потенциалов, следует также, что анодная поляризация не влияет на свойства пленки окисла, лежащей под изолирующим покрытием.

За пределами водородной области эстанс определяется параметрами изолирующего покрытия, толщина которого увеличивается с ростом анодной поляризации. С увеличением толщины покрытия емкость падает, эстанс же, наоборот, возрастает (рис. 6.8, б). Причины этого явления рассмотрены в следующем параграфе. Исходное состояние поверхности вольфрама (без изолирующего покрытия) восстанавливается в результате выдержки при потенциалах отрицательнее $+0,7$ в в течение нескольких минут.

§ 6.5. РОСТ ЭСТАНСА С ТОЛЩИНОЙ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СЛОЯ

Рассмотрим изолирующий слой на поверхности твердого электрода, например окисную пленку. Будем считать, что обращенная к электролиту поверхность пленки свободна от хемосорбированных частиц. Перепад потенциала в пленке можно представить как разность $\varphi - \varphi_n$, где φ — потенциал электрода относительно электролита либо некоторого электрода сравнения, φ_n — потенциал нулевого заряда окисленного электрода, экстраполированный к нулевой толщине окисной пленки (при больших перепадах потенциала в пленке величиной φ_n можно пренебречь и считать φ равным напряжению на электродах).

Представим пленку в виде двух совмещенных в пространстве слоев диполей: 1) слоя с индуцированным дипольным моментом, пропорциональным внешнему полю; 2) слоя с собственным дипольным моментом, который в определенном интервале напряженности поля от этой напряженности не зависит (сюда относятся также диполи, возникшие в результате поверхностного превращения и существующие только выше определенного уровня напряженности).

Параметры индуцированных диполей учтем введением относительной диэлектрической постоянной ϵ_r . Пусть h — толщина слоя диэлектрика; q — поверхностная плотность заряда электрода; $-q$ — поверхностная плотность заряда электролита. Слой с собственным дипольным моментом также будем рассматривать в виде двух обкладок, разделенных расстоянием h_0 и несущих плотность заряда q_0 со стороны электрода и $-q_0$ со стороны электролита. Тогда

$$\varphi - \varphi_n = \frac{1}{\epsilon} (qh + q_0 h_0), \quad (6.5.1)$$

где $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ — абсолютная диэлектрическая постоянная; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14}$ ф/см — электрическая постоянная.

Упругая деформация электрода производится в режиме постоянного полного заряда $Q = q\Omega = \text{const}$; $Q_0 = q_0\Omega = \text{const}$; Ω — площадь электрода. В этих условиях $\partial q / \partial \vartheta = -q$; $\partial q_0 / \partial \vartheta = -q_0$. Исходя из известной собственной поляризации пленки P (дипольный момент единицы объема пленки) выберем $q_0 = P$. Тогда в недеформированном состоянии $h_0 = h$. Это равенство не соблюдается в процессе деформации, $\partial h_0 / \partial \vartheta \neq \partial h / \partial \vartheta$.

Введем следующие обозначения для производных по относительной деформации площади ϑ :

$$\frac{\partial \delta}{\partial \vartheta} = \frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial \delta_0}{\partial \vartheta} = \frac{1}{h_0} \frac{\partial h_0}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vartheta}. \quad (6.5.2)$$

Дифференцирование (6.5.1) по ϑ и учет изложенного выше приводят к формуле

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} = \left(-1 + \frac{\partial \delta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta} \right) (\varphi - \varphi_n) + \left(\frac{\partial \delta_0}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \delta}{\partial \vartheta} \right) \frac{P}{\epsilon} h + \frac{\partial \varphi_n}{\partial \vartheta}. \quad (6.5.3)$$

В опыте могут быть независимо заданы потенциал электрода φ и толщина пленки h , последнее — путем наращивания пленки без изменения ее свойств. Остальные величины, входящие в (6.5.3), от φ и h в первом приближении не зависят.

Полученные выражения дают возможность установить тип пленки. Если эстанс, измеренный на опыте, не зависит от толщины пленки h , то это указывает на отсутствие собственного дипольного момента ($q_0 = 0$) либо (что менее вероятно) на совпадение относительных деформаций плеча диполя и толщины пленки ($\partial \delta_0 / \partial \vartheta = \partial \delta / \partial \vartheta$). Если же эстанс меняется пропорционально толщине пленки, то это одновременно указывает на наличие у пленки собственного дипольного момента ($q_0 \neq 0$) и на различие относительных деформаций плеча диполя и толщины пленки ($\partial \delta_0 / \partial \vartheta \neq \partial \delta / \partial \vartheta$).

Значения эстанса $(\partial \varphi / \partial \vartheta)_1$ и $(\partial \varphi / \partial \vartheta)_2$, измеренные при двух значениях толщины, h_1 и h_2 , позволяют найти коэффициент при h в уравнении (6.5.3):

$$\frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right) \approx \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_1}{h_2 - h_1} = \left(\frac{\partial \delta_0}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \delta}{\partial \vartheta} \right) \frac{P}{\epsilon}. \quad (6.5.4)$$

Таким же путем может быть найден коэффициент при $(\varphi - \varphi_n)$:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right) = -1 + \frac{\partial \delta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}. \quad (6.5.5)$$

В этих условиях потенциал φ_n может быть найден из опыта путем экстраполяции $\partial\varphi/\partial\vartheta$ к $h = 0$.

На рис. 6.8, б показаны кривые эстанс—потенциал и емкость—потенциал, полученные на вольфраме в 1 N H_2SO_4 при двух различных степенях окисления его поверхности. Кривые 1 сняты до, кривые 2 — после выдержки электрода при $\varphi = +2,8$ в (отн. р.в.э.) в течение 30 сек. Из различия емкостей обеих поверхностей — 15 и 9 мкф/см² при потенциале $\varphi = +1,40$ в следует различие в толщинах изолирующей пленки окисла (которая покрывает более толстый слой окисла, обладающий полупроводниковыми свойствами). Если допустить, что $\varepsilon_r = 10$, то указанным значениям емкости соответствуют толщины 6 и 10 Å. При том же потенциале эстанс тонкой пленки составляет 1,0 в, толстой 1,3 в. Таким образом, утолщение пленки в 1,7 раза сопровождается увеличением эстанса в 1,3 раза. Расхождение между этими величинами обусловлено малой толщиной изолирующей пленки и указывает на то, что вместе с толщиной пленки несколько меняется и ее структура. Дальнейшее наращивание изолирующей пленки на вольфраме при более высоких анодных потенциалах позволяет достичь многократного увеличения эстанса — до величин порядка 10 в. Это свидетельствует о том, что изолирующая пленка окисла на вольфраме обладает собственным дипольным моментом.

Значения производной $\partial(\partial\varphi/\partial\vartheta)/\partial\varphi$ при $\varphi = +1,40$ в составляют +0,2 и 0,0 для тонкой и толстой пленок соответственно. В обоих случаях они много меньше единицы. Это дает основание пренебречь в данном случае первым членом в правой части (6.5.3), что, по-видимому, является результатом близости $\partial\xi/\partial\vartheta$ к $-1 + \partial\delta/\partial\vartheta < 0$, и считать

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta} \approx \left(\frac{\partial\delta_0}{\partial\vartheta} - \frac{\partial\delta}{\partial\vartheta} \right) \chi_0. \quad (6.5.6)$$

Это равенство тем точнее, чем больше толщина изолирующего слоя и вместе с ней дипольный скачок потенциала $\chi_0 = Ph/\varepsilon$.

Аномальная положительность $\partial\varphi/\partial\vartheta$ в анодной области потенциалов и рост положительного $\partial\varphi/\partial\vartheta$ при увеличении толщины изолирующей пленки являются, очевидно, следствием неравенства

$$\left(\frac{\partial\delta_0}{\partial\vartheta} - \frac{\partial\delta}{\partial\vartheta} \right) \chi_0 > 0. \quad (6.5.7)$$

Оно возможно либо при

$$\frac{\partial\delta_0}{\partial\vartheta} - \frac{\partial\delta}{\partial\vartheta} < 0, \quad \chi_0 < 0, \quad (6.5.8)$$

либо при

$$\frac{\partial\delta_0}{\partial\vartheta} - \frac{\partial\delta}{\partial\vartheta} > 0, \quad \chi_0 > 0. \quad (6.5.9)$$

Относительное изменение толщины пленки $\partial\delta/\partial\vartheta = -v/(1-v)$ удовлетворяет неравенству $-1 < \partial\delta/\partial\vartheta < 0$. С учетом его неравенства (6.5.8) и (6.5.9) могут быть переписаны в виде

$$\frac{\partial\delta_0}{\partial\vartheta} < \frac{\partial\delta}{\partial\vartheta} < 0, \quad \chi_0 < 0, \quad (6.5.10)$$

$$\frac{\partial\delta_0}{\partial\vartheta} > \frac{\partial\delta}{\partial\vartheta} > -1, \quad \chi_0 > 0. \quad (6.5.11)$$

Увеличение положительного потенциала и заряда электрода стимулирует рост изолирующей пленки на электроде. Поэтому неравенство $\chi_0 < 0$ представляется более естественным, чем $\chi_0 > 0$. Действительно, состояние $\chi_0 < 0$,

при котором диполи обращены отрицательными концами к положительно заряженному электроду, энергетически более выгодно, чем состояние $\chi_0 > 0$.

Из $\chi_0 < 0$, согласно (6.5.10), следует неравенство $\partial\delta_0/\partial\theta < 0$. Оно означает, что плечо диполя, ориентированного по толщине пленки, уменьшается при растяжении пленки вместе с ее толщиной (но на другую относительную величину, поскольку $|\partial\delta_0/\partial\theta| > |\partial\delta/\partial\theta|$).

До сих пор мы рассматривали однородную пленку постоянной толщины. Пусть теперь на части поверхности θ толщина пленки составляет h_1 , а на остальной части h_2 , причем минимальная толщина много больше толщины монослоя, а размеры участков постоянной толщины вдоль поверхности значительно превосходят максимальную толщину. В случае пленки без собственного дипольного момента эстанс $\partial\phi/\partial\theta$ не зависит от толщины пленки. Поэтому указанная неравномерность толщины не отразится на величине эстанса, измеренного на электроде с такой пленкой. Если же пленка имеет собственный дипольный момент, то в выражение (6.5.3) для эстанса следует вместо h подставить среднюю толщину слоя $h_m = \theta h_1 + (1 - \theta)h_2$. Иными словами, эстанс определяется полным количеством диполей в пленке независимо от того, как они распределены по поверхности электрода. Не зависит эстанс и от того, как растет пленка — в толщину или в ширину, т. е. вдоль поверхности электрода.

Наоборот, для емкости электрода распределение толщины пленки вдоль поверхности электрода существенно. Удельная емкость зависит не только от h_m , но также от h_1 , h_2 и θ :

$$C = \varepsilon \frac{h_1(1 - 2\theta) + \theta h_m}{h_1(h_m - \theta h_1)}. \quad (6.5.12)$$

§ 6.6. СВЯЗЬ ЭСТАНСА

С РАСПОЛОЖЕНИЕМ ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА

Изменение скачка потенциала на границе двух фаз сопровождается изменением плотности заряда в определенных областях межфазного слоя, который в целом остается электронейтральным. При одном и том же скачке потенциала на эстанс должно оказывать влияние то, какая часть поверхностного слоя твердого тела находится в зоне переменного электрического поля. Это видно, например, из того, что упругое растяжение электрода деформирует практически только те диполи, которые закреплены на электроде и, таким образом, относятся к твердой части межфазного слоя. Поэтому, если при изменении потенциала твердого электрода диполи десорбируются в окрестности некоторого потенциала, то по обе стороны от него эстанс будет различным, тогда как скачок потенциала останется почти без изменения.

Если двойной электрический слой образован только электростатически адсорбированными частицами, то заряд металла на границе с электролитом создается избытком или недостатком электронов в поверхностном слое металла. В первом случае металл заряжен отрицательно, во втором — положительно. Из-за значительной концентрации носителей тока в металлах в данном случае расположение области пространственного заряда практически не меняется при переходе через точку нулевого заряда. Если же на электроде находится слой прочно адсорбированных частиц, то в зависимости от природы частиц этот слой может быть аналогом диэлектрика, металла либо полупроводника.

Известно [176], что в полупроводнике n -типа при определенных концентрациях носителей тока отрицательный поверхностный заряд создается подвижными электронами, а положительный — локализованными ионами решетки. Моноатомный слой вещества на металлическом электроде обладает

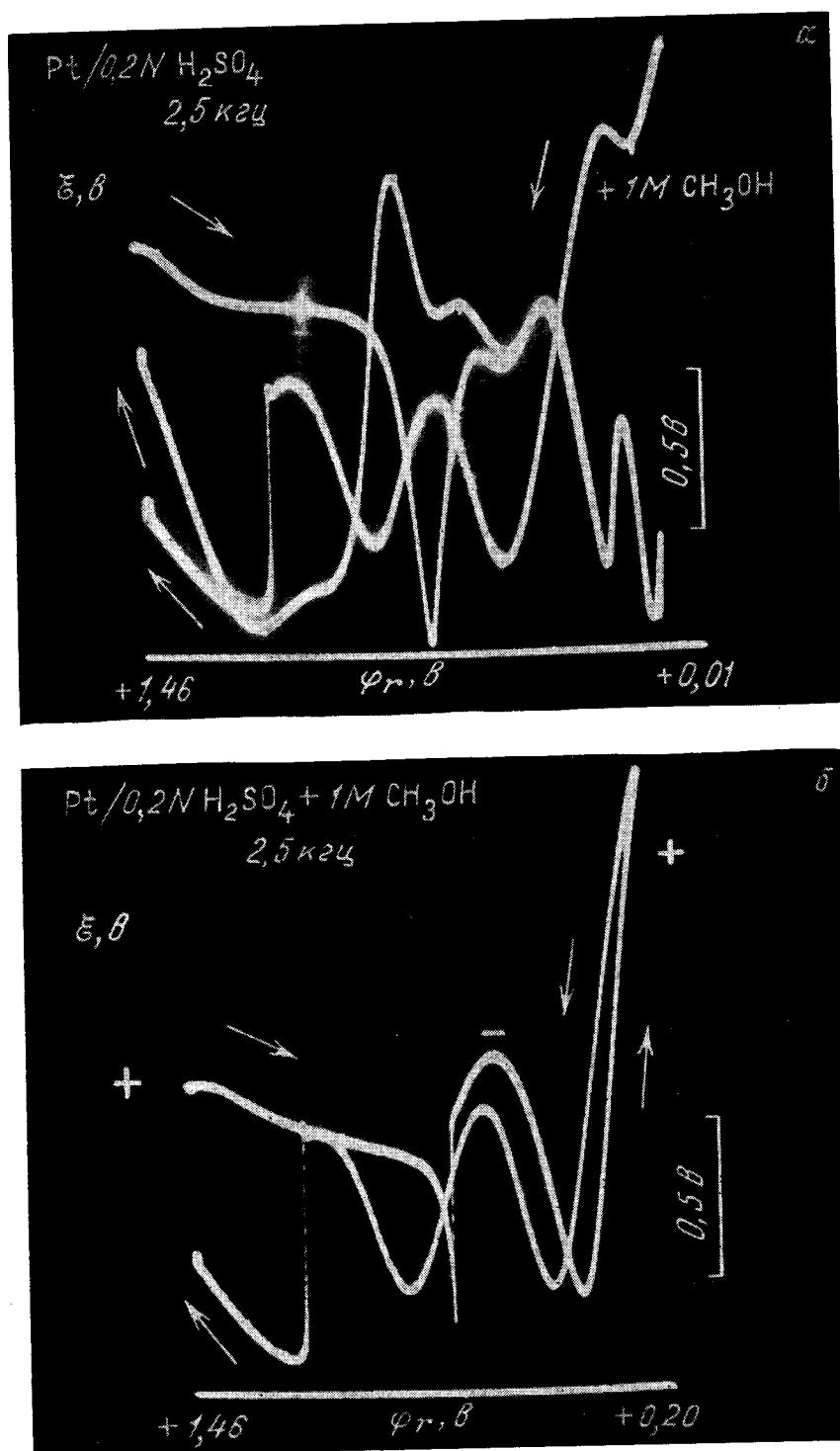
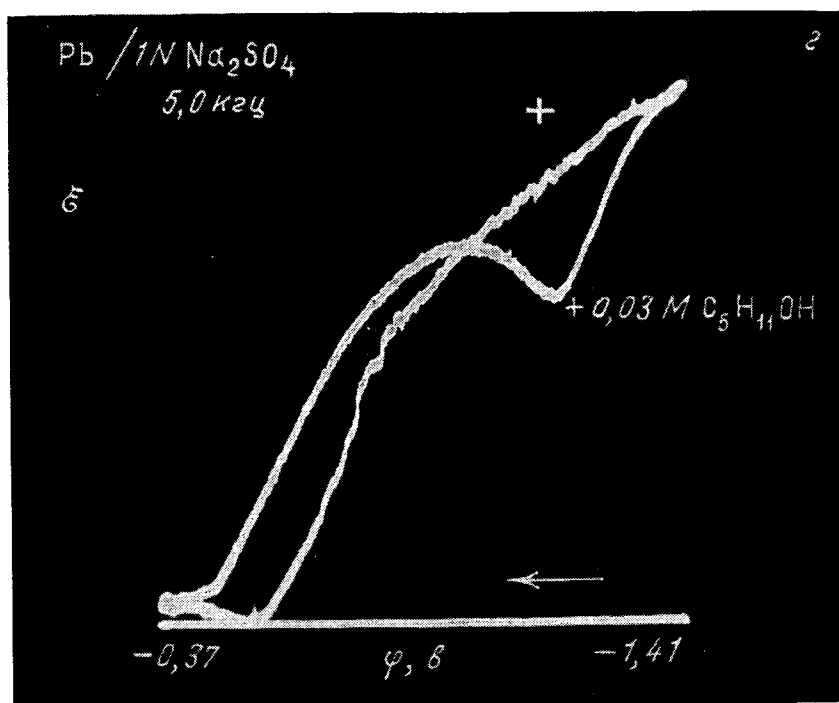
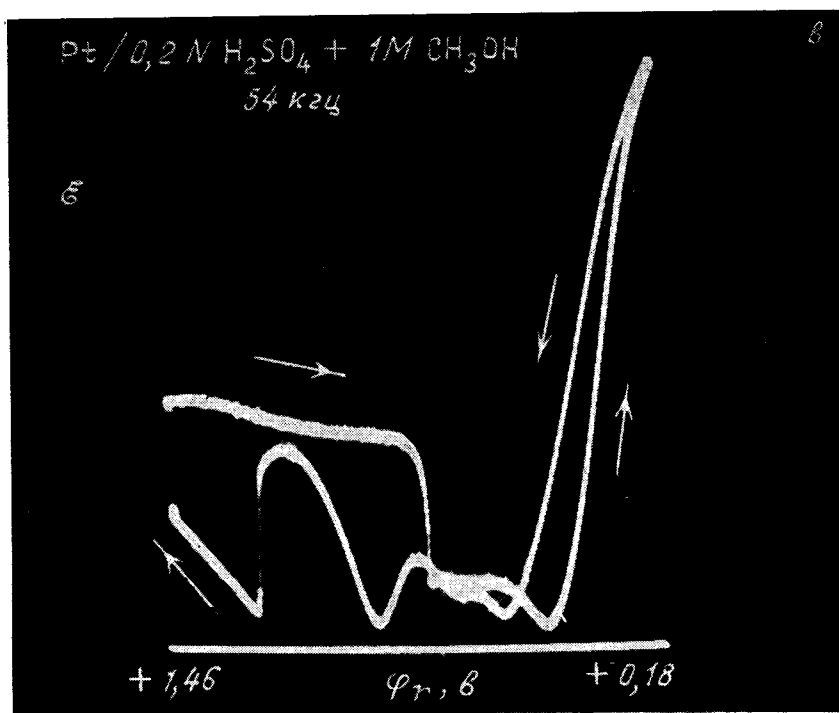


Рис. 6.12. Осциллограммы эстанс—потенциал при адсорбции органических веществ
 а, б. ε — скачки эстанса на платине; φ — минимум эстанса на свинце



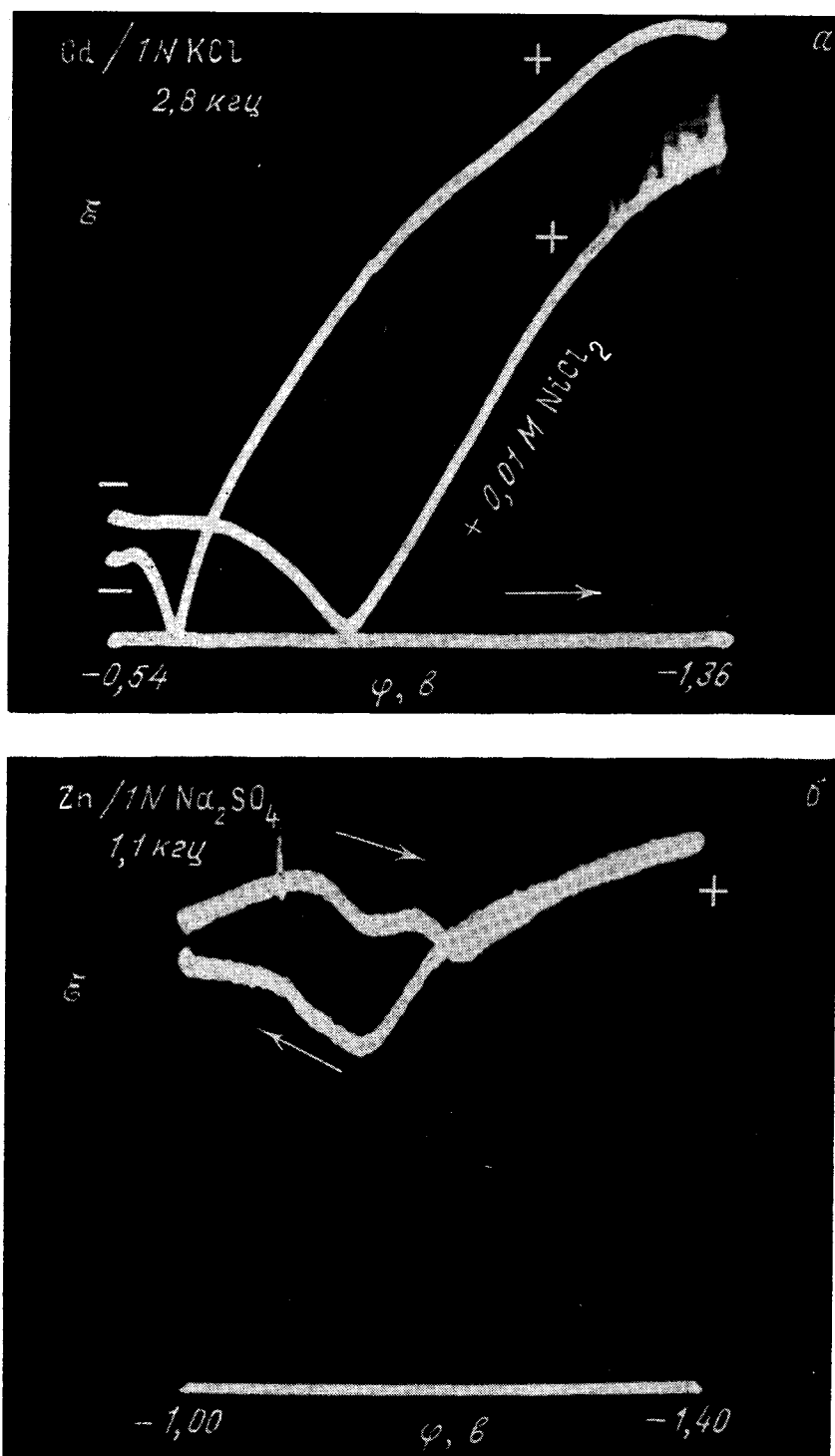


Рис. 6.13. Эстанс кадмия (а) и цинка (б)

Введение ионов никеля в электролит сдвигает нуль эстанса кадмия

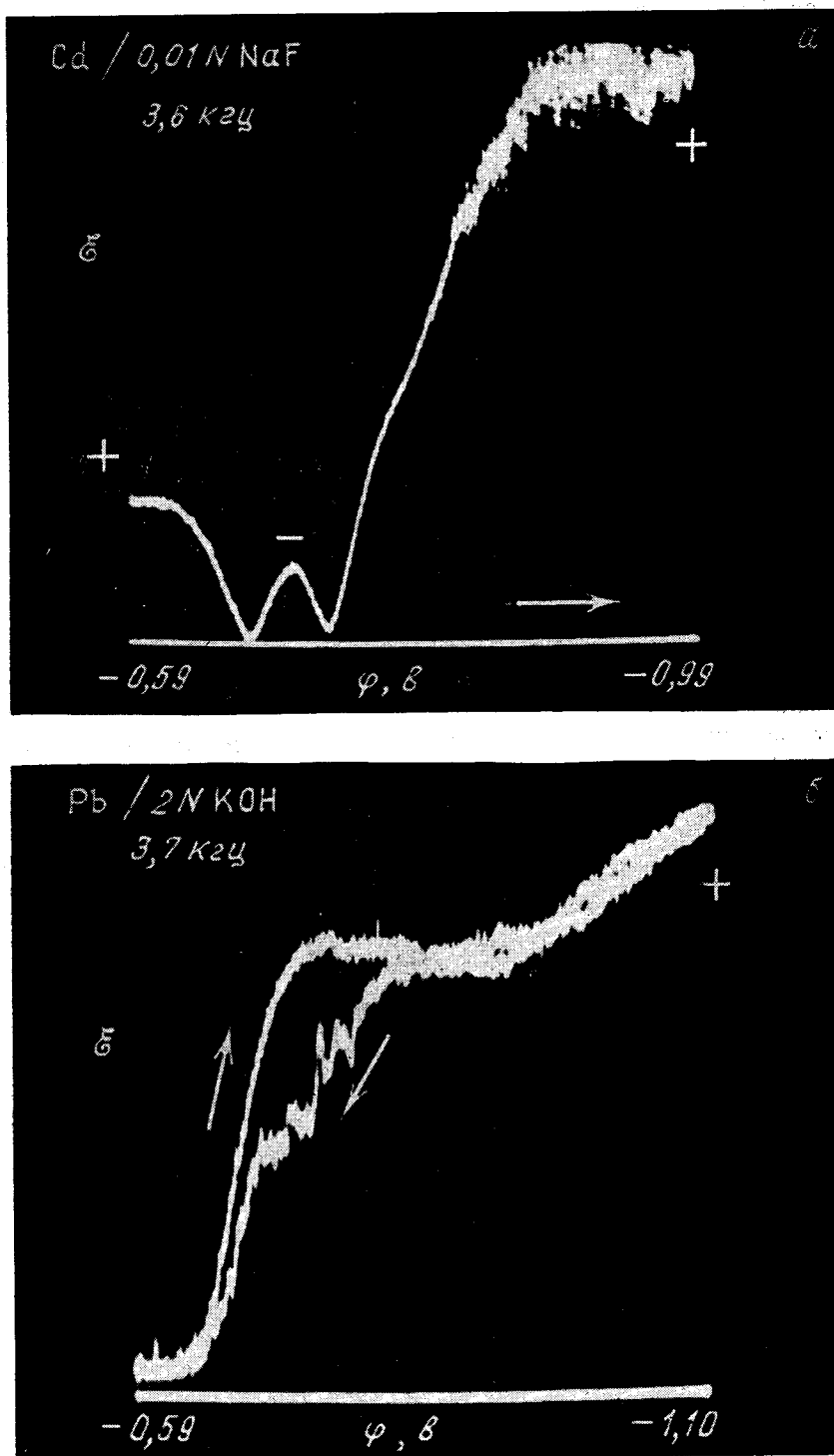


Рис. 6.14. Флуктуации эстанса

а — механически обработанная пластина кадмия; б — свинец в растворе щелочи при катодном и затем анодном изменении потенциала

иными свойствами, чем однородный полупроводник. Естественно, однако, ожидать, что и в этом случае при определенных условиях разным знакам заряда электрода будут соответствовать заряженные частицы разных сортов и разные области расположения этих частиц. Например, при положительном заряде электрода слой адсорбированного вещества может быть диэлектриком, а при отрицательном — проводником, т. е. служить продолжением металла. Тогда при переходе от положительного заряда электрода к отрицательному область пространственного заряда выдвигается из твердого тела в жидкость. В этих условиях наклон кривой эстанс—потенциал должен быть различен по обе стороны от потенциала нулевого заряда.

Десорбция локально адсорбированных диполей с границы твердый электрод—электролит уменьшает зону переменного электрического поля в твердом теле. По-видимому, таким выходом области пространственного заряда из твердой части межфазного слоя обусловлено интересное явление, наблюдаемое на платине в водных растворах кислот: резкое прекращение зависимости эстанса от частоты при переходе через точку $\varphi_r = +0,2$ в отрицательном направлении (рис. 1.1, 1.14). Есть основания считать, что это связано с десорбцией хемосорбированной воды и ее отсутствием на платине при потенциалах отрицательнее $+0,2$ в (глава 8).

§ 6.7. ПРИСУТСТВИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Скачки эстанса при адсорбции. Если при некотором потенциале электрод скачком заполняется адсорбированным веществом либо освобождается от него, то эстанс должен измениться скачком при том же потенциале. Скачки эстанса наблюдаются при адсорбции метанола на платине (рис. 6.12, а; показаны катодная и анодная кривые до добавления метанола в $0,2 N H_2SO_4$ и анодная кривая после добавления метанола при $+0,5$ в; рис. 6.12, б, в). По-видимому, скачки обусловлены посадкой на поверхность электрода и снятием с нее продукта окисления метанола.

И на катодной и на анодной кривых скачок эстанса происходит при потенциале кислородного нуля несмотря на большую разницу ($0,5$ в) в положении кислородного нуля на этих кривых. Это указывает на связь скачка адсорбции с определенным состоянием окисленной поверхности. Скачок десорбции совпадает с началом второй стадии окисления платины ($+1,1$ в).

Скачок на катодной кривой показывает, что одностадийность восстановления поверхности платины — в противоположность двустадийности ее окисления — является кажущейся и что во времени восстановление происходит тоже последовательно в две стадии, которые сменяют друг друга в момент скачка. Этот вывод подтверждается опытами с обращением хода потенциала на платине в отсутствие органических веществ.

Адсорбция высокоатомных спиртов на металлах типа свинца сдвигает нуль эстанса в положительную сторону. На границе области адсорбции возникает минимум, обусловленный максимумом псевдоемкости [177—180] при тех же потенциалах (рис. 6.12, г).

Гистерезис эстанса. У свинца и висмута ход кривой эстанс—потенциал обратим по обе стороны от нуля (рис. 1.4, а, 6.3, а). У кадмия, олова, индия и некоторых других металлов в области потенциалов положительнее нуля эстанса наблюдается гистерезис (рис. 1.4, 6.3). В этих случаях из опытов с зигзагообразным изменением потенциала (рис. 6.3, б) следует, что ход кривой обратим отрицательнее нуля эстанса. Связь с точкой нулевого заряда и отсутствие значительного влияния рН раствора указывают на определяющую роль знака заряда электрода в этом процессе. По-видимому, это явление — результат необратимой адсорбции воды, которая предшествует полному окислению поверхности.

Влияние природы ионов электролита. У кадмия и олова увеличение концентрации раствора (от 0,01 до 1 *N*) и замена аниона F^- на анион SO_4^{2-} не меняют значительно формы кривой эстанс—потенциал.

В ряду растворов, содержащих анионы SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , нуль эстанса на свинце и таллии сдвигается в отрицательную сторону (рис. 1.3) подобно тому, как это происходит с электрокапиллярным максимумом на ртути. На висмуте и индии этот эффект выражен слабее (рис. 6.3). Приведенные на указанных рисунках осциллограммы получены путем последовательного добавления анионов в раствор 1*N* Na_2SO_4 в концентрациях по 0,15 *N* KCl , KBr и KI (рис. 1.3) и в раствор 0,2 *N* Na_2SO_4 в концентрациях по 0,1 *N* KBr и KI (рис. 6.3). Кривая с Cl^- для Tl не показана, так как совпадает с исходной. Аналогичные результаты получаются для растворов, содержащих анионы порознь. Различие наклонов, под которыми кривые разных анионов проходят через нуль, указывает на локализованный характер адсорбции в данных условиях (§ 4.11) [125].

Введение поверхностно-активных катионов в электролит также приводит к сдвигу нуля эстанса (рис. 6.13).

Шум электрода. У механически обработанного свинца, в отличие от электрополированного, на кривую эстанс—потенциал накладывается шум, не меняющий значительно хода кривой. По-видимому, этот шум вызван перемещением дислокаций в поверхностном слое свинца. В KBr он меньше, чем в KCl . Это естественно связать с большей поверхностной активностью аниона Br^- , который стабилизирует состояние поверхности в большей степени.

Высокочастотный шум (в окрестности 100 *кГц*) наблюдается при определенных условиях у электрополированного кадмия.

Флуктуационная аномалия эстанса. От шума отличаются внешне похождение на него флуктуации эстанса. Они наблюдаются в ряде случаев на кадмии, свинце, олове и характеризуются следующими особенностями: 1) возникновение флуктуаций сопровождается изменением формы кривой, часто — спадом эстанса в области потенциалов, охваченной флуктуациями (рис. 6.3, *ж*, 6.14); 2) у свинца и олова спад есть на низких частотах — 1 *кГц* и ниже, — но его нет в тех же условиях на частоте выше 3 *кГц* (сравните рис. 6.3, *д* и 6.3, *ж*); 3) явление нестационарно, сопровождается гистерезисом и чувствительно к предыстории электрода.

У кадмия кривая с флуктуациями получается после длительной электрополировки (5 *мин*). Флуктуации происходят лишь отрицательнее некоторого потенциала (—0,8 *в* на рис. 6.14, *а*). После нескольких разверток флуктуации на кадмии пропадают и восстанавливается нормальная форма кривой.

Так как эти явления наблюдаются только у легкоплавких металлов, мы полагаем, что они вызваны процессом типа рекристаллизации в поверхностном слое электрода, успевающим следовать за потенциалом на низких частотах. Внедрение щелочных металлов из электролита в металл электрода [170] способствует появлению флуктуаций на осциллограммах эстанс—потенциал свинца.

ИНТЕНСИВНАЯ И ЭКСТЕНСИВНАЯ КОМПОНЕНТЫ ЭСТАНСА

На состояние поверхности электрода его потенциал влияет двояким образом — чисто электростатически и соответствуя определенному равновесию между частицами, адсорбированными на электроде, и такими же частицами в электролите. Как следует из результатов настоящей работы, существуют условия — например, при адсорбции водорода на металлах группы платины, — когда изменение поверхностного натяжения с потенциалом вызвано в основном изменением количества локально адсорбированных частиц. Так как равновесное количество таких частиц на поверхности устанавливается за конечный промежуток времени, то, увеличивая частоту изменения потенциала, можно экспериментально разделить обе составляющие поверхностного натяжения.

§ 7.1. ВЕКТОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭСТАНСА НА КОМПОНЕНТЫ

В достаточно общем случае поверхностное натяжение γ является функцией двух переменных — потенциала ϕ одной фазы относительно другой и поверхностной плотности α медленно адсорбирующихся частиц некоторого сорта А, $\gamma = \gamma(\alpha, \phi)$. Тогда при постоянной площади поверхности раздела приращения (амплитуды) γ , α и ϕ удовлетворяют уравнению

$$\Delta\gamma = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha}\right)_{\phi} \Delta\alpha + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\phi}\right)_{\alpha} \Delta\phi. \quad (7.1.1)$$

При равновесии α однозначно определяется потенциалом ϕ , однако в неравновесных условиях α и ϕ можно в определенных пределах менять независимо друг от друга. Это обуславливает независимое существование каждого из двух слагаемых (7.1.1) и позволяет их найти. Например, второе слагаемое равно $\Delta\gamma$, измеренному на достаточно большой частоте, так как при этом $\Delta\alpha = 0$. Первое и второе слагаемые мы называем соответственно экстенсивной и интенсивной компонентами $\Delta\gamma$ и обозначаем $\text{Ext } \Delta\gamma$ и $\text{Int } \Delta\gamma$. Компонента $\text{Ext } \Delta\gamma$ учитывает медленный процесс адсорбции частиц сорта А. Она связывает изменение γ только с переходом определенного количества частиц $\Delta\alpha$ из фазы на поверхность раздела при постоянном потенциале ϕ . Компонента $\text{Int } \Delta\gamma$ учитывает изменение состояния межфазного слоя в результате изменения потенциала при условии, что новые частицы сорта А на поверхность не поступают. Из (7.1.1) вытекает разложение q -эстанса:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha}\right)_{\phi} \frac{d\alpha}{dq} + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\phi}\right)_{\alpha} \frac{d\phi}{dq} = \text{Ext } \gamma_q + \text{Int } \gamma_q, \quad (7.1.2)$$

где

$$\text{Ext } \gamma_q = (\partial\gamma/\partial\alpha)_{\phi} d\alpha/dq; \quad \text{Int } \gamma_q = (\partial\gamma/\partial\phi)_{\alpha} d\phi/dq. \quad (7.1.3)$$

Аналогично записывается разложение для ϕ -эстанса;

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\phi} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha}\right)_{\phi} \frac{d\alpha}{d\phi} + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\phi}\right)_{\alpha} = \text{Ext } \gamma_{\phi} + \text{Int } \gamma_{\phi}. \quad (7.1.4)$$

Далее обозначением α (вместо Γ) мы пользуемся при адсорбции заряженных частиц. Ряд соотношений, полученных для α , справедлив и для Γ .

§ 7.2. КОМПЛЕКСНАЯ ЕМКОСТЬ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

Поверхностное натяжение как функция параметров α и φ , $\gamma = \gamma(\alpha, \varphi)$, не содержит времени в качестве аргумента. Поэтому γ следует за величинами α и φ без запаздывания, с какой бы скоростью они не менялись. Производные $(\partial\gamma/\partial\alpha)_\varphi$ и $(\partial\gamma/\partial\varphi)_\alpha$ не зависят от частоты. Этанс меняется с частотой лишь благодаря множителям $d\alpha/d\varphi$, $d\alpha/dq$ и $d\varphi/dq$, входящим в разложения (7.1.2) и (7.1.4). Найдем эти множители как функции частоты.

Рассматриваемые в этом параграфе величины представляют собой чисто электрические параметры межфазного слоя и могут быть найдены путем измерения электрической емкости границы раздела [4] — независимо от измерений поверхностного натяжения.

Произведем расчеты, основываясь на представлениях о замедленном разряде [4] адсорбирующихся частиц некоторого сорта А. Поверхностная плотность этих частиц $\tilde{\alpha}$ выражена здесь через заряд, израсходованный на их адсорбцию. Плотность полного заряда составляет:

$$q = \alpha + \rho, \quad (7.2.1)$$

где ρ — заряд, израсходованный на адсорбцию быстро адсорбирующихся частиц. Величины α и ρ называются также плотностями связанного и свободного зарядов [153, 181]. Из (7.2.1)

$$\frac{dq}{d\varphi} = \frac{d\alpha}{d\varphi} + \frac{d\rho}{d\varphi}. \quad (7.2.2)$$

Так как

$$\frac{d\rho}{d\varphi} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial\varphi}\right)_\alpha + \left(\frac{\partial\rho}{\partial\alpha}\right)_\varphi \frac{d\alpha}{d\varphi}, \quad (7.2.3)$$

то

$$\frac{dq}{d\varphi} = (1 + \tau) \frac{d\alpha}{d\varphi} + \left(\frac{\partial\rho}{\partial\varphi}\right)_\alpha, \quad (7.2.4)$$

где в правой части от частоты зависит только $d\alpha/d\varphi$. Постоянная

$$\tau = \left(\frac{\partial\rho}{\partial\alpha}\right)_\varphi \quad (7.2.5)$$

может быть определена из данных опыта. Рассмотрим потенциал φ как функцию зарядов α и ρ , $\varphi = \varphi(\alpha, \rho)$.

Отсюда

$$d\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha}\right)_\rho d\alpha + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho}\right)_\alpha d\rho, \quad (7.2.6)$$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha}\right)_\rho \left(\frac{\partial\rho}{\partial\varphi}\right)_\alpha \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\rho}\right)_\varphi = -1, \quad (7.2.7)$$

и

$$\tau = - \left(\frac{\partial\rho}{\partial\varphi}\right)_\alpha \left/ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\varphi}\right)_\rho \right. . \quad (7.2.8)$$

Иное по форме выражение для τ получается из (7.2.3):

$$\tau = \frac{d\rho/d\varphi - (\partial\rho/\partial\varphi)_\alpha}{d\alpha/d\varphi}. \quad (7.2.9)$$

Обе формулы для τ приводятся одна к другой, однако для расчета по ним необходимы различные экспериментальные данные. Величина $(\partial\rho/\partial\varphi)_\alpha$ пред-

ставляет собой емкость на достаточно высокой частоте, обеспечивающей условие $\dot{\alpha} = \text{const}$. Для $(\partial\varphi/\partial\dot{\alpha})_\rho$ и $(\partial\varphi/\partial\rho)_\alpha$ в литературе используются обозначения [182]

$$X = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\dot{\alpha}} \right)_\rho, \quad Y = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} \right)_\alpha, \quad (7.2.10)$$

так что

$$\tau = -X/Y. \quad (7.2.11)$$

Из имеющихся в литературе сведений о величинах X и Y следуют оценки для платины в водных средах: $|\tau| < 0,1$ в интервале φ от 0 до $+0,2$ в и $|\tau| < 0,05$ в интервале от 0,05 до 0,15 в; вблизи $+0,2$ в τ проходит через нуль, меняя знак [182].

Малое отклонение истинной плотности $\dot{\alpha}$ от равновесной $\dot{\alpha}_0$ описывается уравнением (§ 5.4)

$$d\dot{\alpha}/dt = k(\alpha_0 - \dot{\alpha}), \quad (7.2.12)$$

где k — константа скорости установления равновесия. Медленная адсорбция может быть моделирована зарядением эквивалентной цепи с постоянными параметрами, которая показана на рис. 3.5, б. Здесь $C_H = C_\alpha = d\alpha_0/d\varphi$ — емкость, отнесенная к связанному заряду; $C_d = C_\rho = d\rho/d\varphi$ — емкость, отнесенная к свободному заряду (емкость двойного слоя); $R_H = r = RT/j_0F$ — сопротивление перехода частиц сорта А из фазы на поверхность раздела (процесс типа $H^+ + e \rightleftharpoons H_{\text{адс}}$) при токе обмена j_0 . В этих условиях $k = 1/rC_\alpha$.

При периодическом изменении α_0 , например, за счет периодического изменения потенциала:

$$\Delta\dot{\alpha} = \frac{1}{1+i\lambda} \Delta\dot{\alpha}_0, \quad (7.2.13)$$

где Δ — символ амплитуды и

$$\lambda = \omega/k. \quad (7.2.14)$$

Отсюда

$$\frac{d\alpha}{d\varphi} = C_\alpha \frac{1}{1+i\lambda}. \quad (7.2.15)$$

Из (7.2.4) и равенств

$$\frac{d\alpha}{dq} = \frac{d\alpha}{d\varphi} \bigg/ \frac{dq}{d\varphi}, \quad \frac{d\varphi}{dq} = 1 \bigg/ \frac{dq}{d\varphi} \quad (7.2.16)$$

следует

$$\frac{dq}{d\varphi} = C_\alpha(1+\tau) \frac{1+\kappa(1+\lambda^2)-i\lambda}{1+\lambda^2}, \quad (7.2.17)$$

$$\frac{d\alpha}{dq} = \frac{1}{1+\tau} \frac{1-i\lambda}{1+\kappa(1+\lambda^2)-i\lambda}, \quad (7.2.18)$$

$$\frac{d\varphi}{dq} = \frac{1}{C_\alpha(1+\tau)} \frac{1+\lambda^2}{1+\kappa(1+\lambda^2)-i\lambda}, \quad (7.2.19)$$

где

$$\kappa = \left(\frac{dq}{d\varphi} \right)_\alpha \bigg/ \left(\frac{dq}{d\varphi} \right)_0 = \frac{C_\rho}{C_\alpha + C_\rho} \quad (7.2.20)$$

— отношение емкости двойного слоя ($\omega = \infty$) к равновесной емкости ($\omega =$

= 0). Модули и аргументы этих величин:

$$\left| \frac{d\alpha}{d\varphi} \right| = C_\alpha \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}, \quad (7.2.21)$$

$$\arg \frac{d\alpha}{d\varphi} = -\operatorname{arctg} \lambda, \quad (7.2.22)$$

$$\left| \frac{dq}{d\varphi} \right| = C_\alpha (1+\tau)(1+\kappa) \sqrt{\frac{1+[\kappa\lambda/(1+\kappa)]^2}{1+\lambda^2}}, \quad (7.2.23)$$

$$\arg \frac{dq}{d\varphi} = -\operatorname{arctg} \frac{\lambda}{1+\kappa(1+\lambda^2)}, \quad (7.2.24)$$

$$\left| \frac{d\alpha}{dq} \right| = \frac{1}{(1+\tau)(1+\kappa) \sqrt{1+[\kappa\lambda/(1+\kappa)]^2}}, \quad (7.2.25)$$

$$\arg \frac{d\alpha}{dq} = -\operatorname{arctg} \frac{\kappa\lambda}{1+\kappa}, \quad (7.2.26)$$

$$\left| \frac{d\varphi}{dq} \right| = \frac{1}{C_\alpha (1+\tau)(1+\kappa)} \sqrt{\frac{1+\lambda^2}{1+[\kappa\lambda/(1+\kappa)]^2}}, \quad (7.2.27)$$

$$\arg \frac{d\varphi}{dq} = \operatorname{arctg} \frac{\lambda}{1+\kappa(1+\lambda^2)}. \quad (7.2.28)$$

Величины $dq/d\varphi$ и $d\alpha/d\varphi$ являются комплексными емкостями. Их действительные части представляют собой емкости в обычном понимании:

$$\bar{C} = \operatorname{Re} \frac{d\alpha}{d\varphi} = C_\alpha \frac{1}{1+\lambda^2}, \quad (7.2.29)$$

$$C = \operatorname{Re} \frac{dq}{d\varphi} = C_\alpha (1+\tau) \left[\frac{1}{1+\lambda^2} + \kappa \right]. \quad (7.2.30)$$

Из сравнения (7.1.2), (7.2.27) и (7.2.29) следует, что при умеренных значениях λ эстанс меняется с частотой медленнее, чем емкость (как λ по сравнению с λ^2).

§ 7.3. ДОЛИ ЭКСТЕНСИВНОСТИ И ИНТЕНСИВНОСТИ В РАВНОВЕСНОМ ЭСТАНСЕ

Пусть B_s , B_e и B_i — отношения неравновесных значений q -эстанса, его экстенсивной и интенсивной компонент к соответствующим равновесным значениям. Из (7.1.3) следует:

$$B_e = \frac{d\alpha}{dq} \left/ \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \right., \quad B_i = \frac{d\varphi}{dq} \left/ \left(\frac{d\varphi}{dq} \right)_0 \right., \quad (7.3.1)$$

или, согласно формулам (7.2.23), (7.2.24),

$$|B_e| = \frac{1}{\sqrt{1+[\kappa\lambda/(1+\kappa)]^2}}, \quad \arg B_e = -\operatorname{arctg} \frac{\kappa\lambda}{1+\kappa}, \quad (7.3.2)$$

$$|B_i| = \frac{\sqrt{1+\lambda^2}}{\sqrt{1+[\kappa\lambda/(1+\kappa)]^2}}, \quad \arg B_i = \operatorname{arctg} \frac{\lambda}{1+\kappa(1+\lambda^2)}. \quad (7.3.3)$$

Деля уравнение (7.1.2) на равновесный эстанс $(\partial\gamma/\partial q)_0$ и используя равенство $B_s = (\partial\gamma/\partial q)/(\partial\gamma/\partial q)_0$, находим

$$B_s = yB_e + (1-y)B_i, \quad (7.3.4)$$

где

$$y = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha} \right)_\varphi \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \left/ \left(\frac{\partial\gamma}{\partial q} \right)_0 \right. \quad (7.3.5)$$

— доля экстенсивной компоненты в равновесном эстансе. Уравнение (7.3.4) может быть использовано для расчета y при любом значении частоты. Величины B_s , B_e , B_i в общем случае комплексны; величина y заведомо вещественна и может превосходить единицу.

В случае ф-эстанса аналогичные отношения неравновесных значений к равновесным обозначим D_s , D_e и D_i . Из (7.1.4) и (7.3.1) следует:

$$D_e = B_e/B_i; \quad D_i = 1; \quad D_s = B_s/B_i. \quad (7.3.6)$$

Уравнение (7.3.4) переходит в

$$D_s = yD_e + \{1 - y\}. \quad (7.3.7)$$

Если известен только модуль эстанса (например, на разных частотах измерена амплитуда колебаний поверхностного натяжения, но не измерена фаза), то для определения y могут быть использованы модули величин D_s и D_e . Векторы yD_e и $1 - y$, составляющие D_s , образуют угол

$$\eta = \begin{cases} \arg D_e & \text{при } 0 \leq y \leq 1, \\ \pi - \arg D_e & \text{при } y < 0 \text{ и } y > 1. \end{cases} \quad (7.3.8)$$

Квадрат модуля суммы указанных векторов равен

$$|D_s|^2 = y^2 |D_e|^2 + (1 - y)^2 + 2y(1 - y) |D_e| \cos \eta. \quad (7.3.9)$$

Из (7.3.2), (7.3.3) и (7.3.6) следуют равенства

$$\begin{cases} |D_e| = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}}, \\ \arg D_e = -\arctg \lambda, \end{cases} \quad (7.3.10)$$

благодаря которым (7.3.8) упрощается:

$$\cos \eta = \begin{cases} |D_e| & \text{при } 0 \leq y \leq 1, \\ -|D_e| & \text{при } y < 0 \text{ и } y > 1 \end{cases} \quad (7.3.11)$$

и (7.3.9) принимает вид

$$\begin{cases} |D_s|^2 = |D_e|^2 y(2 - y) + 1 - y(2 - y) & \text{при } 0 \leq y \leq 1, \\ |D_s|^2 = |D_e|^2 y(3y - 2) + (1 - y)^2 & \text{при } y \leq 0, y \geq 1. \end{cases} \quad (7.3.12)$$

Подстановка $y = 1 - x$, где $0 < x < 1$ дает $y(2 - y) = 1 - x^2$, откуда следует неравенство

$$0 \leq y(2 - y) \leq 1 \quad \text{при } 0 \leq y \leq 1. \quad (7.3.13)$$

Используя его в первом уравнении (7.3.12), находим

$$|D_s| \geq |D_e| \quad \text{при } 0 \leq y \leq 1. \quad (7.3.14)$$

При $y \leq 0$ из второго уравнения (7.3.12) находим

$$|D_s|^2 \geq 1 \geq |D_e|^2 \quad \text{при } y \leq 0, \quad (7.3.15)$$

так как, согласно (7.3.10),

$$0 \leq |D_e| \leq 1. \quad (7.3.16)$$

Наконец, из неравенства

$$y(3y - 2) \geq 1 \quad \text{при } y \geq 1 \quad (7.3.17)$$

следует

$$|D_s| \geq |D_e| \quad \text{при } y \geq 1. \quad (7.3.18)$$

Таким образом, неравенство

$$|D_s| \geq |D_e| \quad (7.3.19)$$

и вытекающее из него неравенство

$$|B_s| \geq |B_e| \quad (7.3.20)$$

выполняются при всех y . В сочетании с неравенством треугольника это дает

$$|D_e| \leq |D_s| \leq y|D_e| + 1 - y, \quad (7.3.21)$$

$$|B_e| \leq |B_s| \leq y|B_e| + (1 - y)|B_i|. \quad (7.3.22)$$

Отсюда и из (7.3.16)

$$|D_e| \leq |D_s| \leq 1, \quad |B_e| \leq |B_s| \leq |B_i| \quad \text{при } y \geq 0. \quad (7.3.23)$$

Знаки равенства имеют место при $y = 1$, когда $|D_s| = |D_e|$, $|B_s| = |B_e|$, и при $y = 0$, когда $|D_s| = |D_i|$, $|B_s| = |B_i|$.

Решение уравнений (7.3.12) дает значения:

$$y = 1 \pm \sqrt{\frac{b-a}{1-a}} \quad \text{при } 0 \leq y \leq 1, \quad (7.3.24)$$

$$y = \frac{1+a \pm \sqrt{a(a-1)+b(3a+1)}}{3a+1} \quad \text{при } y \leq 0, y \geq 1,$$

где для краткости обозначено

$$a = |D_e|^2 = \frac{1}{1+\lambda^2}, \quad b = |D_s|^2 = \frac{|B_s|^2}{|B_i|^2}. \quad (7.3.25)$$

Если для расчета y используется значение эстанса на достаточно высокой частоте ($\lambda \gg 1$), то (независимо от значения b) величиной a в формулах (7.3.24) можно пренебречь, и обе они переходят в

$$y = 1 \pm |D_s|. \quad (7.3.26)$$

Рассмотрим вопрос о знаках эстанса и его компонент. Из (7.3.2) и (7.3.3) находим

$$|B_e| \rightarrow \frac{1+\kappa}{\kappa\lambda}, \quad |B_i| \rightarrow \frac{1+\kappa}{\kappa} \quad \text{при } \lambda \rightarrow \infty, \quad (7.3.27)$$

и

$$0 \leq |B_e| \leq 1 \leq |B_i| \leq \frac{1+\kappa}{\kappa}, \quad (7.3.28)$$

так как $0 < \kappa < 1$. При $\lambda = 0$ и $\lambda = \infty$ значения B_e и B_i вещественны и, как видно из предыдущего неравенства, не отрицательны. Величина B_i положительна при $\lambda = 0$ и $\lambda = \infty$.

Следовательно, интенсивная компонента эстанса имеет при $\lambda = 0$ и при $\lambda = \infty$ одинаковые знаки:

$$\text{sign Int } \gamma_q(0) = \text{sign Int } \gamma_q(\infty). \quad (7.3.29)$$

Так как $\text{Ext } \gamma_q(\infty) = 0$ и $\text{Int } \gamma_q(\infty) = \gamma_q(\infty)$, то

$$\text{sign Int } \gamma_q(0) = \text{sign } \gamma_q(\infty). \quad (7.3.30)$$

При равновесии эстанс содержит обе компоненты, и по его знаку мы не можем сказать о знаке каждой из них. Формула (7.3.30) дает знак интенсивной компоненты равновесного эстанса, если известен знак эстанса на достаточно большой частоте. Это, в частности, дает возможность выбрать знак пе-

ред радикалом при вычислении y по формулам (7.3.24). Действительно, из равенства

$$\gamma_q(0) = y\gamma_q(0) + (1 - y)\gamma_q(0) = \text{Ext } \gamma_q(0) + \text{Int } \gamma_q(0) \quad (7.3.31)$$

вытекает следующая связь между величиной y и знаками эстанса и его компонент:

$$\begin{aligned} \text{sign Ext } \gamma_q(0) &= \text{sign Int } \gamma_q(0) = \text{sign } \gamma_q(0) \quad \text{при } 0 \leq y \leq 1, \\ \text{sign Ext } \gamma_q(0) &= \text{sign } \gamma_q(0), \text{ sign Int } \gamma_q(0) = \text{sign } [-\gamma_q(0)] \quad \text{при } y > 1, \\ \text{sign Ext } \gamma_q(0) &= \text{sign } [-\gamma_q(0)], \text{ sign Int } \gamma_q(0) = \text{sign } \hat{\gamma}_q(0) \quad \text{при } y < 0. \end{aligned} \quad (7.3.32)$$

Рассмотрим случай, когда знак эстанса сохраняется при переходе от равновесных условий к максимально неравновесным:

$$\text{sign } \gamma_q(0) = \text{sign } \gamma_q(\infty) \quad (7.3.33)$$

(так обстоит дело на Pt в 1 N H₂SO₄ при $\varphi = +0,1$ в).

Учитывая (7.3.30), получим отсюда

$$\text{sign Int } \gamma_q(0) = \text{sign } \gamma_q(0). \quad (7.3.34)$$

Это совместимо только с первой из тех двух строк (7.3.32), которые соответствуют неравенствам $0 \leq y \leq 1$ и $y > 1$. Таким образом, из (7.3.33) следует

$$0 < y < 1, \quad \text{если } y > 0. \quad (7.3.35)$$

Этим результатом мы воспользуемся в дальнейшем для выбора знака в формулах (7.3.24) при расчете y .

§ 7.4. ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТ ЭСТАНСА ПО ДАННЫМ ОПЫТА

Зависимость эстанса от частоты, измеренная на опыте, дает возможность вычислить отдельно каждую из компонент эстанса. Для решения этого вопроса достаточно знать эстанс на двух частотах. Мы рассмотрим такие варианты расчета, когда используются: 1) предельные значения частоты — 0 и ∞ (под последним подразумевается частота, выше которой эстанс практически не меняется); 2) два произвольных значения частоты, из которых одно может быть нулем.

При неограниченном росте частоты экстенсивная компонента стремится к нулю вместе с $d\alpha/dq$. Остается интенсивная компонента. Находим ее из уравнения (7.1.2):

$$\gamma_q(\infty) = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_\alpha \frac{d\varphi}{dq}(\infty). \quad (7.4.1)$$

Отсюда

$$\text{Int } \gamma_q(0) = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_\alpha \frac{d\varphi}{dq}(0) = \left[\frac{d\varphi}{dq}(\infty) / \frac{d\varphi}{dq}(0) \right] \gamma_q(\infty), \quad (7.4.2)$$

или, ввиду (7.2.20),

$$\left\{ \begin{aligned} \text{Int } \gamma_q(0) &= \kappa \gamma_q(\infty). \end{aligned} \right. \quad (7.4.3)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \text{Ext } \gamma_q(0) &= \gamma_q(0) - \kappa \gamma_q(\infty). \end{aligned} \right. \quad (7.4.4)$$

Значения эстанса в этих формулах вещественны, так как и на нулевой, и на бесконечной частоте фазы колебаний γ и q совпадают с точностью до π .

В качестве примера рассмотрим эстанс платины в 1 N H₂SO₄. Табл. 7.1 показывает, как его модуль меняется с частотой при двух значениях потенциала платины, +0,13 и +0,20 в (отн. р.в.э.). На кривой эстанс—потен-

диал указанной системы при $+0,13$ в расположен пик, высота которого сильно увеличивается с частотой. Наоборот, потенциал $+0,20$ в соответствует участку кривой, на котором в звуковом диапазоне частот эстанс практически постоянен.

Таблица 7.1

Модуль эстанса для Pt в $1N$ H_2SO_4 при двух потенциалах Φ_r на разных частотах $f = \omega/2\pi$

f , кГц	\mathcal{E}/\mathcal{D} при Φ_r , в		f , кГц	\mathcal{E}/\mathcal{D} при Φ_r , в	
	0,13	0,20		0,13	0,20
0	(-) 0,37	(+) 1,00	54	3,8	0,7
7,4	1,0	1,0	147	(-) 4,2	<0,3
22,5	2,8	0,9			

Примечание. Значения эстанса даны в относительных единицах $\mathcal{D} \equiv \gamma_q(0,20 \text{ в}) \approx 0,7$ в. При $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow \infty$ эстанс становится вещественным со знаком, указанным в скобках перед значением модуля. Оценка $<0,3$ в сохраняется и на более высоких частотах (209 кГц).

Константа скорости установления равновесия k и отношение емкостей κ имеют следующие значения для рассматриваемой системы: $k/2\pi = 1$ кГц, $\kappa = 0,04$ при $\Phi_r = +0,13$ в; $k/2\pi = 2$ кГц, $\kappa = 0,04$ при $\Phi_r = +0,20$ в. При $+0,13$ в частота 147 кГц достаточно велика, чтобы можно было считать $\gamma_q(147 \text{ кГц}) \approx \gamma_q(\infty)$. Подставляя приведенные здесь данные в формулы (7.4.3) и (7.4.4), получим для $\Phi_r = +0,13$ в:

$$\begin{cases} \text{Int } \gamma_q(0) = -0,17\mathcal{D} \\ \text{Ext } \gamma_q(0) = -0,20\mathcal{D} \end{cases} \quad (\Phi_r = +0,13 \text{ в}). \quad (7.4.5)$$

Вычислим теперь эти величины по формулам (7.3.8), (7.3.9), (7.3.24), пользуясь модулем эстанса на частоте 22,5 кГц. Из табл. 7.1 $|\gamma_q(0)| = 0,37 \mathcal{D}$, $|\gamma_q(22,5 \text{ кГц})| = -2,8 \mathcal{D}$. Безразмерная частота $\lambda = \omega/k = 2\pi f/k = 22,5 \text{ кГц}/1 \text{ кГц} = 22,5$ при $f = 22,5 \text{ кГц}$. Находим отношение модулей эстанса $|B_s(22,5)| = (-2,8 \mathcal{D})/(-0,37 \mathcal{D}) = 7,6$. По формулам (7.3.1) — (7.3.10)

$$|B_e(22,5)| = \frac{1}{\sqrt{1 + (0,04 \cdot 22,5/1,04)^2}} = 0,76,$$

$$|B_i| = |B_e| \sqrt{1 + \lambda^2} = 17,1,$$

$$|D_s| = |B_s|/|B_i| = 0,44,$$

$$|D_e| = 1/\sqrt{1 + \lambda^2} = 0,044.$$

В данном случае $\lambda \gg 1$, и мы можем воспользоваться формулой (7.3.26):
 $y = 1 \pm |D_s| = 1 \pm 0,44$.

Из табл. 7.1 видно, что знак эстанса сохраняется при переходе от $f = 0$ к $f = \infty$. Таким образом, условие (7.3.33) выполнено, и в выражении для y должен быть оставлен знак минус: $y = 0,56$. Подставляя это и значение $\gamma_q(0) = -0,37 \mathcal{D}$ в формулы

$$\begin{cases} \text{Int } \gamma_q(0) = (1 - y) \gamma_q(0), \\ \text{Ext } \gamma_q(0) = y \gamma_q(0), \end{cases} \quad (7.4.6)$$

находим

$$\begin{cases} \text{Int } \gamma_q(0) = -0,16\mathcal{D} \\ \text{Ext } \gamma_q(0) = -0,21\mathcal{D} \end{cases} \quad (\varphi_r = +0,13 \text{ в}), \quad (7.4.7)$$

что близко к результату (7.4.5), полученному выше другим путем. Расхождение обусловлено погрешностью опыта, так как оба расчета проведены на основе разных экспериментальных данных.

Мы нашли, что при $\varphi_r = +0,13 \text{ в}$ в равновесном эстансе значительны доли обеих компонент. Рост частоты действует на компоненты противоположным образом — уменьшает экстенсивную компоненту и сильно увеличивает интенсивную (в данном случае более чем в 20 раз при $f \rightarrow \infty$). Поэтому на высоких частотах (здесь уже при 10 кГц) эстанс состоит практически целиком из интенсивной компоненты. Это произошло несмотря на то, что интенсивная компонента не преобладала в равновесном эстансе. Отсюда ясно, что если при $\kappa \ll 1$ в опыте не наблюдается сильного изменения эстанса с частотой, то это возможно лишь в том случае, когда доля интенсивной компоненты в равновесном эстансе весьма мала.

Именно такой случай реализуется в указанной системе при $\varphi = +0,20 \text{ в}$, где эстанс практически не зависит от частоты в звуковом диапазоне. Подставив данные таблицы и значение $\kappa = 0,04$ в уравнения (7.4.3) и (7.4.4), получаем для $+0,20 \text{ в}$:

$$\begin{aligned} |\text{Int } \gamma_q(0)| &< 0,02\mathcal{D} \\ 0,98\mathcal{D} &< \text{Ext } \gamma_q(0) < 1,02\mathcal{D}. \end{aligned} \quad (7.4.8)$$

Решим ту же задачу другим способом, используя эстанс на частоте 22,5 кГц, для которой $|B_s| = 0,9$ (из данных таблицы). Подставив $\lambda = 22,5 \text{ кГц}/2 \text{ кГц} = 11,25$ и $\kappa = 0,04$ в формулу (7.3.2), находим $|B_e| = 0,92$. Таким образом, в пределах ошибки опыта $|B_s| = |B_e|$, откуда $y = 1$ в силу равенства (7.3.20). Это практически совпадает с результатом (7.4.8), согласно которому в данных условиях

$$\text{Ext } \gamma_q(0) \approx \gamma_q(0). \quad (7.4.9)$$

Если доля $\text{Int } \gamma_q(0)$ мала, как было в только что рассмотренном случае, то точность, с которой по формулам (7.4.3) и (7.4.4) вычислено $\text{Ext } \gamma_q(0)$, зависит практически лишь от точности, с которой известен равновесный эстанс $\gamma_q(0)$. При измерениях эстанса в неравновесных условиях (на частотах порядка 10 кГц и выше) равновесный эстанс используется для сравнения. В данном случае его значение при $+0,20 \text{ в}$ выбрано за единицу и обозначено через \mathcal{D} . При таком способе измерения неравновесный эстанс известен с меньшей точностью, чем равновесный, что отражено в таблице. Поэтому при малом $\text{Int } \gamma_q(0)$ расчет $\text{Ext } \gamma_q(0)$ по формулам (7.4.3) и (7.4.4) более точен, чем по формулам (7.3.24), опирающимся на значения неравновесного эстанса.

Использованные выше приближенные значения k найдены из зависимости емкости гладкого платинового электрода от частоты в диапазоне 0,2—6 кГц. На основе данных главы 8, указывающих на избыточную двойнослойную емкость при $+0,1 \text{ в}$ и положительнее $+0,2 \text{ в}$, такого повышения емкости не должно быть на участках независимости эстанса от частоты при $+0,20$ и 0 в . Это дает основание считать двойнослойные емкости при $+0,20$ и 0 в близкими друг другу и к величине 20 мкФ/см^2 [183]. Полная емкость при $+0,20 \text{ в}$ близка к 500 мкФ/см^2 , откуда $\kappa = 0,04$. Измерения фазы эстанса (§ 7.6) дают близкое к этому значение κ и для $+0,1 \text{ в}$. За отсутствием в настоящее время данных, которые позволили бы более точно определить параметр κ , мы пользуемся значением $\kappa = 0,04$ при всех потенциалах водородной области.

§ 7.5. ДИАПАЗОН ПОСТОЯННОЙ ЭКСТЕНСИВНОСТИ

Относительная величина $|B_e|$ экстенсивной компоненты эстанса зависит, согласно формуле (7.3.2), от параметра $\kappa\lambda/(1 + \kappa)$, в котором λ — безразмерная частота и κ — отношение емкости двойного слоя ($\lambda \rightarrow \infty$) к равновесной емкости ($\lambda \rightarrow 0$). На платине в водных растворах электролита при потенциалах адсорбции водорода параметр κ составляет всего несколько сотых. Низкое значение κ сводит на нет влияние роста частоты λ , пока значение λ остается в интервале, определяемом неравенством

$$[\kappa\lambda/(1 + \kappa)]^2 \leq 1. \quad (7.5.1)$$

В этом интервале формулы (7.3.2) и (7.3.3) для $|B_e|$ и $|B_i|$ могут быть приближенно заменены следующими:

$$|B_e| = 1, \quad (7.5.2)$$

$$|B_i| = \sqrt{1 + \lambda^2}, \quad (7.5.3)$$

с одинаковой в обоих случаях относительной погрешностью

$$\delta \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa\lambda}{1 + \kappa} \right)^2. \quad (7.5.4)$$

Интервал λ , в котором ошибка указанных формул не превосходит δ , лежит между 0 и значением

$$\lambda = \frac{1 + \kappa}{\kappa} \sqrt{2\delta}. \quad (7.5.5)$$

Например, при $\kappa = 0,04$ эти формулы верны с точностью 2% при λ от 0 до 5,2. Отсюда следует, что $|B_e|$ постоянно с точностью 2% в том интервале λ , на котором $|B_i|$ возрастает в 5 раз. Этот интервал λ мы будем называть диапазоном постоянной экстенсивности. На практике его выделяет независимость экстенсивной компоненты от частоты. Для платины в 1N H_2SO_4 этот интервал распространяется на всю область звуковых частот.

В предыдущем параграфе было показано, что в определенной области потенциалов эстанс платины состоит практически только из одной экстенсивной компоненты (окрестность $\varphi_r = 0,20$ в). В этих условиях диапазон постоянной экстенсивности проявляет себя как диапазон частот, в котором регистрируемый в опыте эстанс не зависит от частоты.

§ 7.6. МАКСИМУМ АРГУМЕНТА ИНТЕНСИВНОЙ КОМПОНЕНТЫ

Из четырех величин $|B_e|$, $|B_i|$, $\arg B_e$, $\arg B_i$ первые три меняются с частотой монотонно, последняя же проходит через максимум. Воспользуемся следующими обозначениями для модулей и аргументов эстанса и его компонент:

$$|\gamma_q| = \mathcal{E}, \quad |\text{Int } \gamma_q| = \mathcal{E}_i, \quad |\text{Ext } \gamma_q| = \mathcal{E}_e, \\ \arg \gamma_q = \mathcal{L}, \quad \arg \text{Int } \gamma_q = \arg B_i = \mathcal{L}_i. \quad (7.6.1)$$

Пусть λ_{im} — значение λ , при котором \mathcal{L}_i достигает максимума ($\lambda_{im} = \max \mathcal{L}_i$). Находя $d\mathcal{L}_i/d\lambda$ из (7.3.3) и приравнявая его нулю, получаем

$$\lambda_{im} = \sqrt{(1 + \kappa)/\kappa}, \quad \mathcal{L}_{im} = \arctg [1/2 \sqrt{\kappa(1 + \kappa)}]. \quad (7.6.2)$$

Отсюда соответственно

$$\kappa = (\lambda_{im}^2 - 1)^{-1}, \quad \kappa = 1/2 (\sin^{-1} \mathcal{L}_{im} - 1). \quad (7.6.3)$$

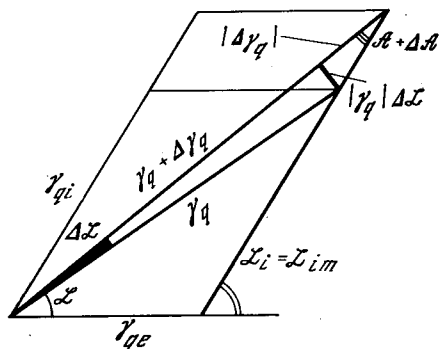


Рис. 7.1. Схема изменения фазы эстанса с частотой; $\gamma_{qe} = \text{Ext } \gamma_q$, $\gamma_{qi} = \text{Int } \gamma_q$

компонента не отличается практически от своего равновесного значения $\text{Ext } \gamma_{q0}$. Нетрудно убедиться в том, что λ_{im} заключено внутри диапазона постоянной экстенсивности. Его границы определялись допустимой погрешностью δ , с которой выполнено равенство (7.5.2). Подставив в (7.5.4) выражение (7.6.2) для λ_{im} , получим $\delta = \kappa/2 (1 + \kappa)$. При $\kappa = 0,04$ (водородная область потенциалов на платине в $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$, $\varphi = +0,13 \text{ в}$) отсюда следует $\delta = 0,02$, т. е. погрешность достаточно мала, чтобы можно было считать $\text{Ext } \gamma_q$ не зависящим от частоты и равным значению на нулевой частоте $\mathcal{E}_{e0} = \text{Ext } \gamma_{q0}$.

В диапазоне постоянной экстенсивности фазовые углы эстанса и его интенсивной компоненты связаны соотношением (рис. 7.1)

$$\mathcal{L}_i = \mathcal{A} + \mathcal{L}, \quad (7.6.4)$$

где

$$\mathcal{A} = \arctg \left[\frac{1-z}{1+z} \ctg \frac{\mathcal{L}}{2} \right] - \frac{\mathcal{L}}{2}, \quad (7.6.5)$$

$z = \mathcal{E}_{e0}/\mathcal{E}$. Разложение \mathcal{A} по степеням z дает при малых z

$$\mathcal{A} \approx z \sin \mathcal{L}, \quad \mathcal{L}_i \approx \mathcal{L} + z \sin \mathcal{L}. \quad (7.6.6)$$

Из (7.6.4) следует равенство

$$d\mathcal{L}/d\lambda|_{\lambda=\lambda_{im}} = -d\mathcal{A}/d\lambda. \quad (7.6.7)$$

Угол \mathcal{A} может быть вычислен по формуле (7.6.5), так как из опыта известны зависимости модуля \mathcal{E} и фазы \mathcal{L} эстанса от частоты λ . Вопрос в том, какое λ подставить в эту формулу вместо неизвестного λ_{im} . Если λ_{im} и λ_m близки (заранее это можно только предполагать), то достаточно расчета $d\mathcal{A}/d\lambda$ при $\lambda = \lambda_m$. Рассчитанный по формуле (7.6.7) наклон $d\mathcal{L}/d\lambda$ указывает на экспериментальной кривой $\mathcal{L}-\lambda$ искомую точку с абсциссой $\lambda = \lambda_{im}$. Принцип вычислений остается тем же и в случае, когда различие между λ_{im} и λ_m велико. При этом результат находится последовательными приближениями, каждый шаг которых подобен описанному расчету.

Есть возможность найти $d\mathcal{L}/d\lambda$ в окрестности максимума \mathcal{L}_i , минуя дифференцирование \mathcal{A} по λ . Из рис. 7.1 находим для $\lambda = \lambda_{im}$

$$\mathcal{E}d\mathcal{L} = \text{tg } \mathcal{A}d\mathcal{E} \quad \text{при } \lambda = \lambda_{im}. \quad (7.6.8)$$

В тех случаях, когда доля интенсивной компоненты в эстансе значительна (в терминах предыдущих параграфов — когда $1-y$ сравнимо с 1), через максимум проходит также аргумент эстанса \mathcal{L} . Однако значение $\lambda = \lambda_m$, при котором достигается $\mathcal{L}_m = \max \mathcal{L}$, а также само \mathcal{L}_m не совпадают в общем случае с величинами λ_{im} и \mathcal{L}_{im} из-за присутствия экстенсивной компоненты. Найдем связь между λ_{im} , \mathcal{L}_{im} и величинами λ_m , \mathcal{L}_m , непосредственно измеряемыми на опыте.

В предыдущем параграфе было показано, что при малом κ существует широкий диапазон λ , в котором $|B_e| \approx 1$, и, следовательно, экстенсивная

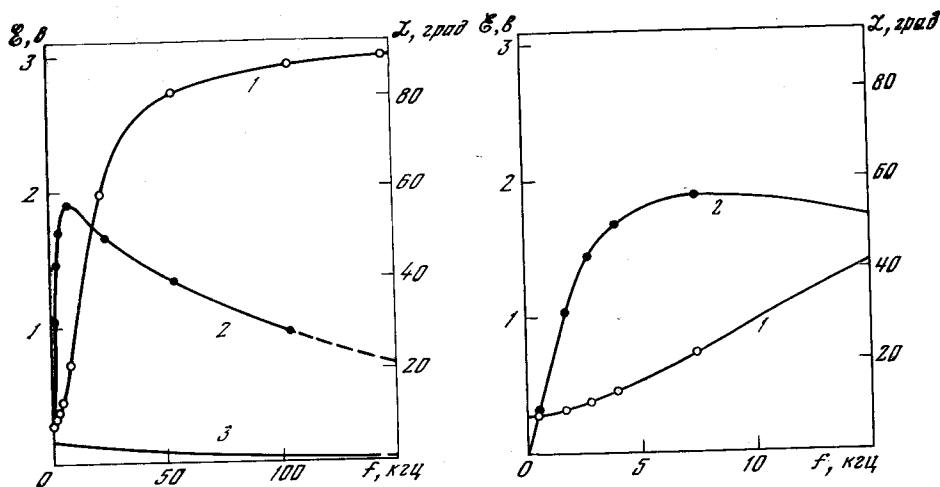


Рис. 7.2. Зависимость модуля Z (1), фазы L (2) и модуля экстенсивной компоненты Z_e (3) эстанса от частоты f при потенциале пика (+0,1 в) для платины в электролите 1N H_2SO_4

Отсюда

$$\frac{dL}{df} = \frac{1}{Z} \frac{dZ}{df} \operatorname{tg} A \quad \text{при } f = f_{im}, \quad (7.6.9)$$

где мы перешли от безразмерной частоты λ к обычной: $f = \lambda (k/2\pi)$. При этом определение λ_{im} включает три этапа: 1) расчет A по формуле (7.6.5); 2) расчет dL/df по формуле (7.6.9); 3) отыскание на кривой $L-f$ точки с рассчитанным наклоном dL/df и определение соответствующей частоты f . Для первого приближения значения Z и dZ/df , подставляемые в формулы (7.6.5) и (7.6.9), снимаются с экспериментальной кривой $Z-f$ при $f = f_m$. Для второго приближения вместо f_m в этих формулах используется результат первого приближения.

Из (7.6.4.), (7.6.5) следует $L_i \rightarrow L$ при $z \rightarrow 0$. Поэтому, если выполнено неравенство $Z_0 \ll Z$, то λ_{im} близко к λ_m . Примером служит платина в серной кислоте при $\varphi = +0,13$ в. Кривые $L-f$ и $Z-f$, полученные для этой системы экспериментально, показаны на рис. 7.2. Угол L проходит через максимум при $f = 7$ кГц. Согласно § 7.4, в данных условиях $Z_{e0} = 0,21 \mathcal{D} = 0,15$ в. При $f = 7$ кГц из рис. 7.2 находим: $L = 56^\circ$, $Z = 0,68$ в, $dZ/df = 0,089$ в/кГц (точность данных рис. 7.2 составляет $\pm 5\%$ для Z и $\pm 3^\circ$ для L).

Подставляя найденные значения в формулы (7.6.5) и (7.6.9), получаем $dL/df = 1,53^\circ/\text{кГц}$ в качестве результата первого приближения. Этот наклон достигается на кривой $L-f$ при частоте $(1)f_{im} = 5,7$ кГц, которая используется как исходная во втором приближении. Третье приближение дает $(3)f_{im} = 5,3$ кГц. Этой частоте соответствуют значения: $A = 15^\circ$, $L = 54^\circ$, $L_{im} = A + L = 69^\circ$.

Другой способ отыскания f_{im} состоит в построении кривой $L-f$ путем использования известных кривых $L-f$ и $Z-f$. В интервале постоянной экстенсивности такое построение облегчается благодаря условию $Z_e = \text{const}$. Этот способ предпочтителен в случае медленной сходимости последовательных приближений.

Для той же цели можно использовать годограф интенсивной компоненты эстанса — кривую, которую конец вектора $\operatorname{Int} \gamma_q$ вычерчивает при изменении частоты, причем начало вектора совмещено с началом координат (точка 0 на рис. 7.3). В диапазоне постоянной экстенсивности разность векторов γ_q

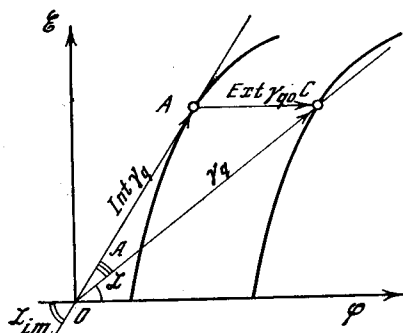


Рис. 7.3. Годограф эстанса при изменении частоты

и $\text{Int } \gamma_q$ не зависит от частоты и равна $\text{Ext } \gamma_{q0}$. Отсюда следует, что годограф интенсивной компоненты представляет собой годограф эстанса, смещенный параллельно самому себе на вектор $\text{Ext } \gamma_{q0}$. Максимальные углы $\mathcal{L} = \mathcal{L}_m$ и $\mathcal{L}_i = \mathcal{L}_{im}$ образованы осью абсцисс, совпадающей по направлению с вектором $\text{Ext } \gamma_{q0}$, и касательными к соответствующим годографам. Точки обоих годографов, расположенные на одной горизонтали, относятся к одной и той же частоте. Поэтому после того как найдено \mathcal{L}_{im} (точка A), необходимо найти \mathcal{L} при той же частоте (точка C) и затем, пользуясь известной зависимостью $\mathcal{L}-f$, определить соответствующее $f = f_{im}$. Перечисленные способы эквивалентны друг другу.

§ 7.7. ВКЛАДЫ СВОБОДНОГО И СВЯЗАННОГО ЗАРЯДОВ В ЭСТАНС

Принятое разбиение плотности заряда электрода q на плотности свободного (ρ) и связанного (α) зарядов ($q = \alpha + \rho$) эквивалентно здесь разбиению заряженных частиц на быстро и медленно адсорбирующиеся. Разложение величины $(\partial q / \partial \vartheta)_\varphi$, вычисленной из данных опыта по уравнению (4.2.8), на отдельные слагаемые, $(\partial \alpha / \partial \vartheta)_\varphi + (\partial \rho / \partial \vartheta)_\varphi$, показало бы, как при упругой деформации меняется плотность частиц каждого сорта. Пусть $Q = q\Omega$, $A = \alpha\Omega$, $P = \rho\Omega$. Подставив $Q = A + P$ в (4.2.7), получим разбиение эстанса на вклады связанного (Con) и свободного (Lib) зарядов:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \text{Con} \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} + \text{Lib} \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}, \quad (7.7.1)$$

где

$$\begin{cases} \text{Con} \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = - \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega} \right)_\varphi = - \alpha'_* - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vartheta} \right)_\varphi, \\ \text{Lib} \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = - \left(\frac{\partial P}{\partial \Omega} \right)_\varphi = - \rho - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \right)_\varphi. \end{cases} \quad (7.7.2)$$

Хотя существование $\text{Ext } \gamma_\varphi$ обусловлено медленностью изменения α , разбиение (7.7.1) не совпадает с разбиением эстанса на экстенсивную и интенсивную компоненты.

Происходит это потому, что изменение свободного заряда при упругой деформации $\partial \rho / \partial \vartheta$ не укладывается в одну интенсивную составляющую и частично входит в экстенсивную составляющую эстанса. Действительно, изменение ρ в результате деформации при постоянном потенциале φ вызвано двумя причинами — изменением дипольной составляющей скачка потенциала и изменением емкости границы раздела S . В свою очередь, каждая из этих причин — результат действия двух факторов: 1) деформации межфазного слоя при участии тех частиц сорта A , которые до деформации уже находились на поверхности ($\Delta \alpha = 0$) и 2) адсорбции новых частиц сорта A ($\Delta \alpha \neq 0$).

Из этих двух факторов только первый не связан с $\Delta \alpha$. Благодаря ему и возникает интенсивная компонента эстанса. Второй же фактор обусловлен приращением α . Он представляет ту долю вклада свободного заряда, которая входит в состав экстенсивной составляющей. Таким образом, соответствие

между элементами обоих разбиений в общем случае передается схемой



§ 7.8. ДОЛИ СВОБОДНОГО И СВЯЗАННОГО ЗАРЯДОВ В КОМПОНЕНТАХ ЭСТАНСА

Выведем формулы, позволяющие по известным компонентам эстанса вычислить вклады свободного и связанного зарядов в эстанс. Величины ρ и P являются функциями поверхностной плотности α , потенциала ϕ , площади Ω всей поверхности раздела либо относительной деформации этой площади ϕ . Продифференцируем P отдельно по ϕ и по Ω :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \phi}\right)_{\Omega} = \left(\frac{\partial P}{\partial \phi}\right)_{\Omega, A} + \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{\Omega, \phi} \left(\frac{\partial A}{\partial \phi}\right)_{\Omega}, \quad (7.8.1)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \Omega}\right)_{\phi} = \left(\frac{\partial P}{\partial \Omega}\right)_{\phi, A} + \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{\phi, \Omega} \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega}\right)_{\phi}. \quad (7.8.2)$$

В оба уравнения входит одна и та же величина

$$\tau = \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{\Omega, \phi} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \alpha}\right)_{\phi, \phi}, \quad (7.8.3)$$

которая, согласно (7.2.8) и (7.8.2), выражается через результаты чисто электрических измерений. Подставим (7.8.2) в (7.7.1), (7.7.2):

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}\right)_{\Omega} = - \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega}\right)_{\phi} (1 + \tau) - \left(\frac{\partial P}{\partial \Omega}\right)_{\phi, A}. \quad (7.8.4)$$

При $\Omega = \text{const}$ из условия $\alpha = \text{const}$ следует $A = \alpha\Omega = \text{const}$. Поэтому разложение эстанса на компоненты (7.1.4) может быть переписано следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}\right)_{\Omega} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)_{\phi} \frac{d\alpha}{d\phi} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}\right)_{\Omega, A}, \quad (7.8.5)$$

$$\text{Ext } \frac{\partial \gamma}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)_{\phi} \frac{\partial \alpha}{\partial \phi}, \quad \text{Int } \frac{\partial \gamma}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}\right)_{\Omega, A}. \quad (7.8.6)$$

Полагая $A = \text{const}$ в (7.7.1), получим

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}\right)_{\Omega, A} = - \left(\frac{\partial P}{\partial \Omega}\right)_{\phi, A} \quad (7.8.7)$$

— соответствие между изменением поверхностного натяжения и упругим заряджением в квазистационарных условиях, когда изменения ϕ и Ω настолько быстры, что количество A (адсорбированного водорода) не успевает измениться из-за медленности адсорбции. Из (7.8.5) — (7.8.7)

$$\begin{cases} \text{Int } \gamma_{\phi} = - \left(\frac{\partial P}{\partial \Omega}\right)_{\phi, A}, \\ \text{Ext } \gamma_{\phi} = \gamma_{\phi} - \text{Int } \gamma_{\phi}. \end{cases} \quad (7.8.8)$$

Подставив сюда (7.8.1) и (7.8.4), получим окончательно

$$\begin{cases} \text{Int } \gamma_{\phi} = - \left(\frac{\partial P}{\partial \Omega}\right)_{\phi} + \tau \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega}\right)_{\phi}, \\ \text{Ext } \gamma_{\phi} = - (1 + \tau) \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega}\right)_{\phi}, \end{cases} \quad (7.8.9)$$

или в обозначениях (7.7.2)

$$\begin{cases} \text{Int } \gamma_\varphi = \text{Lib } \gamma_\varphi - \tau \text{Con } \gamma_\varphi, \\ \text{Ext } \gamma_\varphi = (1 + \tau) \text{Con } \gamma_\varphi. \end{cases} \quad (7.8.10)$$

Формулы (7.8.9) полезны тем, что позволяют найти $(\partial\alpha/\partial\vartheta)_\varphi$ и $(\partial\rho/\partial\vartheta)_\varphi$ по значениям $\text{Ext } \gamma_\varphi$ и $\text{Int } \gamma_\varphi$, известным из опыта. Согласно (7.7.2),

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\vartheta}\right)_\varphi = -\alpha - \frac{1}{1+\tau} \text{Ext } \gamma_\varphi, \quad (7.8.11)$$

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial\vartheta}\right)_\varphi = -\rho - \gamma_\varphi + \frac{1}{1+\tau} \text{Ext } \gamma_\varphi. \quad (7.8.12)$$

Переход от φ -эстанса к q -эстансу совершается путем подстановки $\gamma_\varphi = (dq/d\varphi) \gamma_q$ в полученные формулы:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\vartheta}\right)_\varphi = -\alpha - \frac{1}{1+\tau} \frac{\partial q}{\partial\varphi} \text{Ext } \gamma_q, \quad (7.8.13)$$

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial\vartheta}\right)_\varphi = -\rho - \frac{dq}{d\varphi} \gamma_q + \frac{1}{1+\tau} \frac{dq}{d\varphi} \text{Ext } \gamma_q, \quad (7.8.14)$$

где

$$\begin{cases} \text{Ext } \gamma_q = \frac{d\varphi}{dq} \text{Ext } \gamma_\varphi = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha}\right)_\varphi \frac{d\alpha}{dq}, \\ \text{Int } \gamma_q = \frac{d\varphi}{dq} \text{Int } \gamma_\varphi = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_\alpha \frac{d\varphi}{dq}. \end{cases} \quad (7.8.15)$$

Формулы (7.8.14) — (7.8.15) справедливы в равновесных и неравновесных условиях. Например, на бесконечной частоте $\text{Ext } \gamma_q = 0$, и формула (7.8.13) дает

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\vartheta}\right)_\varphi = -\tilde{\alpha}. \quad (7.8.16)$$

Это соотношение может быть получено также из равенства $A = \alpha\Omega = \text{const}$, означающего, что количество частиц сорта A на поверхности раздела в данных условиях не успевает измениться при быстрой деформации.

Из полученных выше формул видно, что экстенсивная компонента совпадает с вкладом связанного заряда только в предельном случае, когда $\tau = 0$:

$$\text{Int } \gamma_\varphi = \text{Lib } \gamma_\varphi, \quad \text{Ext } \gamma_\varphi = \text{Con } \gamma_\varphi \quad \text{при } \tau = 0. \quad (7.8.17)$$

При малых τ эти равенства справедливы приближенно только тогда, когда $\text{Con } \gamma_\varphi$ не превосходит значительно $\text{Lib } \gamma_\varphi$. Если же $\text{Con } \gamma_\varphi \gg \text{Lib } \gamma_\varphi$ (случай адсорбции водорода на платине), то при малом τ приближенно выполняется только второе из этих равенств:

$$\text{Ext } \gamma_\varphi \approx \text{Con } \gamma_\varphi. \quad (7.8.18)$$

§ 7.9. ОТЫСКИВАНИЕ ВКЛАДА НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

При адсорбции заряженных частиц их поверхностная плотность Γ непосредственно связана с поверхностной плотностью заряда электрода q . При достаточно высоком вкладе адсорбции в емкость электрода, например при адсорбции водорода на платине, q изменяется практически только за счет изменения Γ : $\Delta q = z F \Delta\Gamma$, ze — заряд частицы. Это позволяет задать $\Delta\Gamma$ путем задания плотности заряда Δq .

По-иному связаны q и Γ при адсорбции незаряженных частиц, например молекул органических веществ. Однако и здесь в окрестности потенциалов пи-

ков адсорбционной емкости — если эти пики достаточно высоки — зависимость между Δq и $\Delta \Gamma$ приближается к прямой пропорциональности. Это создает условия для преобладания экстенсивной компоненты в эстансе, если вклад адсорбированных частиц в поверхностное натяжение, $(\partial \gamma / \partial \Gamma)_\varphi$, значителен.

Согласно § 7.4, вклад адсорбата можно рассчитать по частотной зависимости эстанса. Изложим теперь способ (иной, чем в § 5.2) определения $(\partial \gamma / \partial \Gamma)_\varphi$ по данным опыта, поставленного в равновесных условиях. Из выражения для полной производной $\gamma(\Gamma, \varphi)$ по потенциалу φ

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \right)_\varphi \frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_\Gamma \quad (7.9.1)$$

находим

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \right)_\varphi = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_\Gamma \right] / \frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}. \quad (7.9.2)$$

Первый член правой части (7.9.1) — экстенсивная компонента эстанса при адсорбции нейтральных частиц.

Измерения проводятся в интервале потенциалов, включающем границу области адсорбции. На одном конце интервала ($\varphi = \varphi_1$) вещество полностью десорбировано, $\Gamma = 0$; на другом конце ($\varphi = \varphi_2$) достигнуто максимальное заполнение, $\Gamma = \Gamma_m$, $\varphi_1 < \varphi_2$. Из опыта известны $\partial \gamma / \partial \varphi$ и $\partial \Gamma / \partial \varphi$ (последнее может быть определено из данных метода емкости). Величина $(\partial \gamma / \partial \varphi)_\Gamma$ — эстанс, измеренный на достаточно высокой частоте, при которой $\Gamma = \text{const}$. Однако приближенно эта величина как функция потенциала может быть определена и в равновесных условиях — путем интерполяции величин $(\partial \gamma / \partial \varphi)_{\Gamma=0}$ и $(\partial \gamma / \partial \varphi)_{\Gamma=\Gamma_m}$, тоже рассматриваемых как функции потенциала. Первая из них равна эстансу $\partial \gamma / \partial \varphi$, измеренному в отсутствие адсорбата в растворе и известна при всех φ . Вторая известна при $\varphi > \varphi_2$, где достигнута предельная адсорбция, но может быть экстраполирована в область $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$, поскольку зависимость ее от φ близка к линейной (рис. 7.4).

Для определения $(\partial \gamma / \partial \varphi)_\Gamma$ путем интерполяции естественно воспользоваться моделью, аналогичной модели двух параллельных конденсаторов [4]. А именно, будем полагать, что поверхность, частично покрытая адсорбированным веществом, состоит из участков двух типов: на одних $\Gamma = 0$, на других $\Gamma = \Gamma_m$. Тогда

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_\Gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\Gamma=0} + \theta \left[\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\Gamma=\Gamma_m} - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\Gamma=0} \right], \quad (7.9.3)$$

где $\theta = \Gamma / \Gamma_m$ — заполнение поверхности. Такое описание адсорбции является более точным в случае сильного аттракционного взаимодействия между адсорбирующимися частицами, когда на поверхности электрода могут реально существовать участки с предельным заполнением.

§ 7.10. ЭКСТЕНСИВНАЯ КОМПОНЕНТА И ПОВЕРХНОСТНОЕ ДАВЛЕНИЕ

За счет теплового движения адсорбированных на электроде частиц, их взаимодействия друг с другом и с электродом в поверхностном слое электрода развивается двумерное давление Π , которое дает определенный вклад в поверхностное натяжение. Давление Π зависит от поверхностной плотности ад-

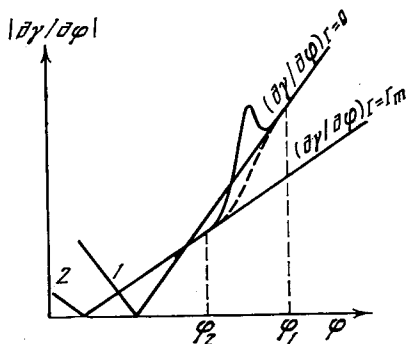


Рис. 7.4. Кривые эстанс—потенциал в отсутствие (1) и в присутствии (2) адсорбата

сорбированного вещества Γ (абсолютный поверхностный избыток, поверхностная концентрация), от потенциала электрода ϕ , от упругой деформации поверхности электрода Φ , от температуры T и трехмерного давления P : $\Pi = \Pi(\Gamma, \phi, \Phi, T, P)$. Как показано Фрумкиным, при адсорбции на электроде и растворенного вещества, и растворителя поверхностное давление является двухмерным аналогом осмотического давления растворов [184].

В простейшем случае, когда адсорбированные частицы ведут себя как идеальный двухмерный газ, что может иметь место при малых Γ , справедливо уравнение Генри

$$\Pi = RT\Gamma. \quad (7.10.1)$$

Взаимодействие между частицами было учтено Фрумкиным путем введения в уравнение состояния поверхностного слоя члена $g\Gamma^2$, где g — параметр взаимодействия, положительный при отталкивании и отрицательный в случае притяжения между частицами [184]. Уравнение Фрумкина записывается в виде

$$\Pi = -RT\Gamma_m \ln(1 - \Gamma/\Gamma_m) + g\Gamma^2, \quad (7.10.2)$$

где Γ_m — предельное значение Γ . При малых Γ из уравнения Фрумкина следует уравнение с вириальными коэффициентами

$$\Pi = RT\Gamma + g\Gamma^2, \quad (7.10.3)$$

переходящее при еще меньших Γ в уравнение Генри.

Сочетание уравнения состояния (7.10.2) с уравнением электрокапиллярности при постоянном потенциале приводит к изотерме Фрумкина

$$Ba = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-2r\theta}, \quad (7.10.4)$$

хорошо описывающей адсорбцию многих органических веществ на электродах [185—190]. Здесь $\theta = \Gamma/\Gamma_m$, $r = g\Gamma_m$; a — активность адсорбата в растворе. Параметр B , а в общем случае, как показал Дамаскин [189], и параметр r являются функциями потенциала. Для вывода этой изотермы приравниваются взятые с противоположными знаками дифференциалы давления Π и поверхностного натяжения жидкого электрода σ . Аналогичным путем из других уравнений состояния могут быть получены другие изотермы адсорбции.

Рассмотрим теперь связь между поверхностным давлением Π и поверхностным натяжением твердого тела γ . В простейшем случае адсорбция уменьшает γ на величину Π :

$$\gamma = \gamma_0 - \Pi, \quad (7.10.5)$$

где γ_0 — значение γ до адсорбции, т. е. при $\Gamma = 0$. Если, например, Γ настолько мало, что применимо уравнение Генри, то

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma \quad (7.10.6)$$

и

$$\partial\gamma/\partial\Gamma = -RT. \quad (7.10.7)$$

Если адсорбция нейтральных частиц — результат разряда ионов из электролита с расходом заряда $\alpha = -zF\Gamma$ (где z — валентность иона, F — число Фарадея), то из (7.10.7)

$$\partial\gamma/\partial\alpha = RT/zF, \quad (7.10.8)$$

т. е. экстенсивная компонента эстанса не зависит от заполнения поверхности и от химического потенциала адсорбата в растворе. При $z = 1$ и $T = 293^\circ \text{K}$ находим $\partial\gamma/\partial\alpha = +0,0253 \text{ в.}$

Запишем уравнение (4.4.15) при $\varphi = \text{const}$ для адсорбции одного растворенного вещества:

$$d\gamma = -(\Gamma + \partial\Gamma/\partial\theta) d\mu, \quad (7.10.9)$$

где $\mu = \mu_0 + RT \ln a$. Пусть условия опыта таковы, что относительный поверхностный избыток Γ равен поверхностной концентрации. Эти условия выполняются, например, при малой концентрации адсорбата в растворе. Из (7.10.9)

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} = -\left(\Gamma + \frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}\right) / \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu}. \quad (7.10.10)$$

Член $\partial\Gamma/\partial\theta$ — влияние упругого растяжения поверхности электрода на поверхностную плотность Γ при $\mu = \text{const}$ и $\varphi = \text{const}$. Это влияние — результат взаимодействия между адсорбированными частицами и электродом. При упругом растяжении свойства электрода меняются. В частности, становятся другими потенциал нулевого заряда, энергия адсорбции, уменьшение которой сопровождается ростом Γ . Эти изменения принципиально возможны и при нелокализованной адсорбции. Тогда они не влияют на подвижность частиц вдоль поверхности. В этих условиях при малом Γ , независимо от интенсивности взаимодействия адсорбированной частицы с адсорбентом, взаимодействие между частицами отсутствует, т.е. независимо от величины $\partial\Gamma/\partial\theta$ выполняется равенство $\partial\Pi/\partial\Gamma = RT$.

В то же время величина $\partial\Gamma/\partial\theta$ сильно влияет на величину $\partial\gamma/\partial\Gamma$. Это влияние не может быть скомпенсировано членом $\partial\Gamma/\partial\mu$ в уравнении (7.10.10), поскольку величины $\partial\Gamma/\partial\theta$ и $\partial\Gamma/\partial\mu$ независимы. Первая выражает изменение свойств адсорбента при его упругой деформации и $\mu = \text{const}$, вторая изменяется при фиксированных размерах адсорбента ($\theta = \text{const}$) и не содержит никакой информации о том, что произойдет с адсорбентом в процессе его деформации. В частности, при $\partial\Gamma/\partial\theta = -\Gamma$ равенство $\partial\gamma/\partial\Gamma = 0$ выполняется при любом значении $\partial\Gamma/\partial\mu$.

Отсюда видно, что в общем случае поверхностное давление Π не может рассматриваться как мера уменьшения поверхностного натяжения твердого тела γ . Равенство (7.10.5) нарушается. Причина в том, что адсорбат не только создает давление Π , но изменяет также — за счет его взаимодействия с адсорбентом — состояние поверхностного слоя твердого тела, в котором возникают дополнительные тангенциальные силы, не учитываемые членом γ_0 .

При локализованной адсорбции на твердом теле слой адсорбированного вещества является продолжением твердого тела и не может в общем случае рассматриваться как газ или разбавленный жидкий раствор даже при весьма малых заполнениях. Например, при адсорбции водорода на окисленной поверхности вольфрама (глава 6) величина $\partial\gamma/\partial\alpha$ почти не зависит от φ (в интервале потенциалов 0,2 в меняется только на 10%), что является следствием малого заполнения и, казалось бы, согласуется с постоянством $\partial\gamma/\partial\alpha$, характерным для идеального газа, согласно (7.10.7). Однако при адсорбции водорода на вольфраме $\partial\gamma/\partial\alpha = 0,4$ в (для $\varphi = 0$ в отн. р.в.э.), что намного превосходит значение $\partial\gamma/\partial\alpha = 0,025$ в.

Постоянство $\partial\gamma/\partial\alpha$ в данном случае обусловлено тем, что при малом заполнении окисной пленки водородом (число атомов водорода на два порядка меньше числа атомов, из которых составлена пленка) атомы водорода локализуются на удалении друг от друга, не взаимодействуют значительно друг с другом и их вклады в тангенциальную силу поэтому аддитивны. Вклады эти, однако, обусловлены не кинетическим давлением водорода, а деформацией твердого окисла в окрестности тех мест, где находятся атомы водорода.

Расчет отношения $\partial\Gamma/\partial\theta$ к Γ , произведенный для этого случая (§ 7.11), показывает, что на долю члена $\partial\Gamma/\partial\theta$ приходится $3/4$ наблюдаемого эффекта, т. е. 0,3 из 0,4 е.

Давление двухмерного газа и осмотическое давление двухмерного раствора возрастают с температурой. При малых заполнениях поверхности эти давления прямо пропорциональны температуре. Поэтому увеличение эстанса с ростом температуры, предписываемое, например, уравнением (7.10.8), могло бы служить признаком того, что адсорбированные частицы находятся в газоподобном состоянии. Измерения, однако, показывают, что при адсорбции водорода на платиновых металлах и многих металлах с окисленной поверхностью эстанс не возрастает, а, наоборот, уменьшается с ростом температуры.

Отдельные случаи, когда равенство $\gamma = \gamma_0 - \Pi$ выполняется на твердом электроде, могут быть установлены измерением величин $\partial\gamma/\partial\Gamma$ и $\partial(\partial\gamma/\partial\Gamma)/\partial\Phi$. Для вычисления первой используется равенство $\gamma = \gamma_0 - \Pi$ и уравнение состояния $\Pi = \Pi(\Gamma)$. Для вычисления второй необходимо дополнительно знать зависимость $\Phi = \Phi(\Gamma)$, определяемую из изотермы адсорбции:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} = -\frac{\partial\Pi}{\partial\Gamma}, \quad \frac{\partial}{\partial\Phi} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} \right) = -\frac{\partial^2\Pi}{\partial\Gamma^2} / \frac{\partial\Phi}{\partial\Gamma}. \quad (7.10.11)$$

Для случаев, когда применима изотерма Фрумкина, уравнения (7.10.2) и (7.10.11) дают при $g = \text{const}$

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} = -RT \left(\frac{1}{1-\theta} + 2r\theta \right), \quad (7.10.12)$$

где $r = g\Gamma_m/RT$. Для случая, когда энергия адсорбции зависит линейно от потенциала, константа B в изотерме Фрумкина может быть записана в виде

$$B = B_m \exp[-p(\Phi - \Phi_m)]. \quad (7.10.13)$$

Тогда из уравнений (7.10.2), (7.10.4) и (7.10.11) находим

$$\frac{\partial}{\partial\Phi} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} \right) = RTp \frac{\theta/(1-\theta) + 2r\theta(1-\theta)}{1 - 2r\theta(1-\theta)}. \quad (7.10.14)$$

При квадратичной зависимости энергии адсорбции от потенциала

$$B = B_m \exp[-b(\Phi - \Phi_m')^2] \quad (7.10.15)$$

и

$$\frac{\partial}{\partial\Phi} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} \right) = 2RT \sqrt{b} \frac{\theta/(1-\theta) + 2r\theta(1-\theta)}{1 - 2r\theta(1-\theta)} \sqrt{\ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2r\theta - \ln a B_m}. \quad (7.10.16)$$

Если адсорбция происходит путем разряда ионов с расходом заряда $\alpha = -F\Gamma$, то $p = F/RT$, и уравнение (7.10.14) определяет наклон кривой эстанс—потенциал

$$\frac{\partial}{\partial\Phi} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha} \right) = -\frac{(\theta/(1-\theta) + 2r\theta(1-\theta))}{1 - 2r\theta(1-\theta)}. \quad (7.10.17)$$

§ 7.11. ВВЕДЕНИЕ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ИЗОТЕРМУ АДСОРБЦИИ

При адсорбции электронейтральных частиц из раствора химический потенциал этих частиц в растворе μ не зависит от потенциала электрода Φ . При постоянном Φ поверхностная концентрация этих частиц Γ является функцией μ и относительного изменения площади электрода в процессе его упругой деформации θ :

$$\Gamma = \Gamma(\mu, \theta). \quad (7.11.1)$$

Изотерма адсорбции в обычном смысле определяет зависимость Γ от μ в отсутствие деформации ($\vartheta = 0$):

$$\Gamma = \Gamma(\mu, 0) = f(\mu). \quad (7.11.2)$$

Поставим задачу — найти изотерму $\Gamma = \Gamma(\mu, \vartheta)$ по известной изотерме $\Gamma = \Gamma(\mu, 0)$. Упругая деформация обычно мала. Разложим $\Gamma(\mu, \vartheta)$ по степеням ϑ :

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = \Gamma(\mu, 0) + \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta}(\mu, 0) \vartheta + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \vartheta^2}(\mu, 0) \vartheta^2 + \dots \quad (7.11.3)$$

При $\vartheta < 0,001$ допустимо ограничиться двумя членами разложения:

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = \Gamma(\mu, 0) + \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta}(\mu, 0) \vartheta. \quad (7.11.4)$$

Из уравнения (7.10.10) для любых μ и ϑ следует соотношение

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta}(\mu, \vartheta) = -\Gamma(\mu, \vartheta) - \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma}(\mu, \vartheta) \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu}(\mu, \vartheta). \quad (7.11.5)$$

Подставляя его в (7.11.4), находим искомое выражение для $\Gamma(\mu, \vartheta)$:

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = \Gamma(\mu, 0) - \vartheta \left[\Gamma(\mu, 0) + \xi(\mu, 0) \frac{\partial \Gamma(\mu, 0)}{\partial \mu} \right], \quad (7.11.6)$$

где

$$\xi(\mu, \vartheta) = \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma}(\mu, \vartheta) \quad (7.11.7)$$

— вклад адсорбирующихся частиц в поверхностное натяжение, известный из опыта как функция от μ и ϑ . В формулу (7.11.6) вошло значение ξ только при $\vartheta = 0$. Знать, как меняется ξ при изменении ϑ , здесь не потребовалось. Используя (7.11.2), упростим запись формулы (7.11.6):

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = f - \vartheta(f + \xi f), \quad (7.11.8)$$

где f и ξ являются известными функциями от μ . Из (7.11.5) находим отношение $(\partial \Gamma / \partial \vartheta) / \Gamma$:

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta} = -1 - \xi \frac{f'}{f}. \quad (7.11.9)$$

Например, для

$$f(\mu) \equiv \beta e^{n\mu}, \quad (7.11.10)$$

где β и n — постоянные (изотерма Фрейндлиха, переходящая при $n = 1$ в изотерму Генри):

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = \beta e^{n\mu} \{1 - \vartheta[1 + n\xi(\mu, 0)]\}, \quad (7.11.11)$$

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta} = -1 - n\xi, \quad (7.11.12)$$

где ξ берется при том значении μ , для которого ищется отношение $(\partial \Gamma / \partial \vartheta) / \Gamma$. Для изотермы Ленгмюра

$$\delta e^\mu = \frac{\theta}{1 - \theta}, \quad \Gamma = \Gamma_m \frac{\delta e^\mu}{1 + \delta e^\mu} \quad (7.11.13)$$

(где δ — постоянная; $\theta = \Gamma / \Gamma_m$; Γ_m — предельное заполнение) находим

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = \Gamma_m \frac{\delta e^\mu}{1 + \delta e^\mu} \left[1 - \vartheta \left(1 + \frac{\xi}{1 + \delta e^\mu} \right) \right], \quad (7.11.14)$$

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta} = -1 - \frac{\xi}{1 + \delta e^\mu}. \quad (7.11.15)$$

В общем случае (для произвольных значений ϑ) отыскание изотермы $\Gamma(\mu, \vartheta)$ сводится к решению уравнения в частных производных первого порядка относительно Γ

$$\xi(\mu, \vartheta) \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} + \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta} + \Gamma = 0 \quad (7.11.16)$$

с краевым условием

$$\Gamma(\mu, 0) = f(\mu). \quad (7.11.17)$$

Общее решение уравнения (7.11.16) является произвольной функцией первых интегралов системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d\mu}{\xi(\mu, \vartheta)} = d\vartheta = -\frac{d\Gamma}{\Gamma}. \quad (7.11.18)$$

Найдем разложение $\Gamma(\mu, \vartheta)$ в ряд по степеням ϑ с точностью до члена, квадратичного по ϑ . Для этого необходимо учесть зависимость эстанса ξ от ϑ . Разложим $\xi(\mu, \vartheta)$ в ряд по степеням ϑ и $\mu - \mu_0$ (где μ_0 — некоторое фиксированное значение μ) и удержим в разложении линейные члены:

$$\xi(\mu, \vartheta) = \xi(\mu_0, 0) + \xi_\mu(\mu_0, 0)(\mu - \mu_0) + \xi_\vartheta(\mu_0, 0)\vartheta, \quad (7.11.19)$$

или

$$\xi(\mu, \vartheta) = a\mu + b\vartheta + c, \quad (7.11.20)$$

где

$$a = \xi_\mu(\mu_0, 0), \quad b = \xi_\vartheta(\mu_0, 0), \quad c = \xi(\mu_0, 0) - \xi_\mu(\mu_0, 0)\mu_0. \quad (7.11.21)$$

Линейность эстанса по деформации ϑ выполняется во всем практически доступном интервале изменения ϑ . В общем случае справедливо представление $\xi = g_1(\mu) + \vartheta g_2(\mu)$, где g_1 и g_2 — некоторые функции от μ (§ 4.3, § 11.6). После подстановки (7.11.20) система (7.11.18) принимает вид

$$\begin{cases} d\Gamma/d\vartheta = -\Gamma, \\ d\mu/d\vartheta = a\mu + b\vartheta + c. \end{cases} \quad (7.11.22)$$

Ее первые интегралы:

$$\begin{cases} \psi_0(\Gamma, \mu, \vartheta) \equiv \vartheta + \ln \Gamma = C_0, \\ \psi_1(\Gamma, \mu, \vartheta) \equiv e^{-a\vartheta} \left[\mu + \frac{b}{a^2}(a\vartheta + 1) + \frac{c}{a} \right] = C_1. \end{cases} \quad (7.11.23)$$

В соответствии с краевым условием (7.11.17) положим здесь $\vartheta = 0$ и выразим Γ и μ как функции произвольных постоянных C_0 и C_1 :

$$\begin{cases} \Gamma = e^{C_0} \equiv \omega_0(C_0, C_1), \\ \mu = -\frac{b}{a^2} - \frac{c}{a} + C_1 \equiv \omega_1(C_0, C_1). \end{cases} \quad (7.11.24)$$

Следуя теории дифференциальных уравнений [191], находим решение краевой задачи (7.11.16), (7.11.17) в виде функции $\Gamma(\mu, \vartheta)$, заданной в неявном виде уравнением

$$\omega_0(\psi_0, \psi_1) - f[\omega_1(\psi_0, \psi_1)] = 0. \quad (7.11.25)$$

Подставляем сюда значения ψ_0 и ψ_1 из (7.11.23) и разрешаем полученное уравнение относительно Γ :

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = e^{-\vartheta} f \left\{ \mu e^{-a\vartheta} + \frac{b}{a^2} [(a\vartheta + 1)e^{-a\vartheta} - 1] + \frac{c}{a} (e^{-a\vartheta} - 1) \right\}. \quad (7.11.26)$$

Раскладывая эту функцию в ряд по степеням ϑ с точностью до квадратичных

членов и учитывая (7.11.24), получаем искомый результат:

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = f - \vartheta(f + f'\xi) + \frac{1}{2}\vartheta^2[f + f'(2\xi + \xi\xi_\mu - \xi_\alpha) + f''\xi^2], \quad (7.11.27)$$

который содержит в качестве частного случая формулу (7.11.8). Здесь $f' = df/d\mu$, $f'' = d^2f/d\mu^2$, $\xi_\mu = \partial\xi/\partial\mu$, $\xi_\alpha = \partial\xi/\partial\vartheta$.

Рассмотрим отдельно случай, когда адсорбированные частицы находятся в равновесии с окислительно-восстановительной системой в растворе. При этом химический потенциал адсорбированных частиц μ зависит от потенциала электрода φ .

Пусть, например, в системе $mA \rightleftharpoons nB + ze$ восстановленная и окисленная формы А и В находятся в растворе, причем форма А адсорбируется на электроде (система $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$). Тогда, если форма В присутствует в большом избытке (раствор 1N H_2SO_4), то изменение химического потенциала формы А в растворе μ_A невозможно без изменения потенциала электрода φ . Если в качестве одной из независимых переменных, определяющих состояние системы, выбрано φ , то μ_A в число независимых переменных уже не входит и уравнение (4.4.15) не содержит члена с дифференциалом $d\mu_A$ несмотря на то, что μ_A меняется одновременно с φ . В этих условиях

$$d\gamma = -\left(q + \frac{\partial q}{\partial \vartheta}\right) d\varphi. \quad (7.11.28)$$

Как показано Фрумкинским [192], при адсорбции водорода на электроде q складывается из связанного заряда α , израсходованного на разряд ионов водорода до состояния адсорбированных атомов в поверхностном слое электрода, и свободного заряда ρ , уравновешивающего электростатически адсорбированные ионы водорода, находящиеся в поверхностном слое электролита. При адсорбции водорода на металлах группы платины значительная область потенциалов, в которой α на порядок превосходит ρ , причем отношение ρ/α зависит от φ и не может меняться при $\varphi = \text{const}$. Своеобразна в этом отношении адсорбция водорода на окисленных поверхностях металлов (титан, вольфрам, ниобий, молибден и другие), сопровождающаяся у ряда металлов растворением водорода в окисной пленке. В этом случае при постоянном потенциале постоянно и ρ независимо от толщины пленки, в то время как α увеличивается пропорционально толщине пленки вместе с общим количеством водорода в пленке (пока состав пленки остается однородным). Таким образом, при достаточной толщине пленки здесь также обеспечивается условие $\rho/\alpha \ll 1$ и, следовательно, $q \approx \alpha$.

При этом из (7.11.28) получаем дифференциальное уравнение для определения $\alpha(\varphi, \vartheta)$:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}(\varphi, \vartheta) \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} + \frac{\partial \alpha}{\partial \vartheta} + \tilde{\alpha} = 0, \quad (7.11.29)$$

где $\partial \gamma / \partial \alpha$ — экстенсивная компонента энтальпии, известная как функция φ и ϑ из опыта либо из расчета; $\partial \gamma / \partial \alpha = \xi(\varphi, \vartheta)$. Из опыта известно также $\alpha(\varphi, 0) = f(\varphi)$. Производная $\partial \alpha(\varphi, 0) / \partial \varphi = f'(\varphi)$ — электрическая емкость электрода при $\vartheta = 0$. Ввиду полной аналогии между уравнениями (7.11.16) и (7.11.29) решение второго получается из решения первого заменой Γ на α и μ на φ . В частности,

$$\alpha(\varphi, \vartheta) = \tilde{\alpha}(\varphi, 0) - \vartheta \left[\tilde{\alpha}(\varphi, 0) + \xi(\varphi, 0) \frac{\partial \alpha(\varphi, 0)}{\partial \varphi} \right], \quad (7.11.30)$$

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \vartheta} = -1 - \xi \frac{f'}{f}. \quad (7.11.31)$$

Используем последнее выражение для расчета отношения $(\partial\alpha/\partial\vartheta)/\alpha$ при адсорбции водорода на окисленной поверхности вольфрама (глава 6). При потенциалах адсорбции водорода, $\varphi < +0,2$ в (отн. р.в.э.), измеренный эстанс совпадает с экстенсивной компонентой $\partial\gamma/\partial\alpha$. При $\varphi = 0$ получено значение $\partial\gamma/\partial\alpha = +0,4$ в, т. е. $\xi(0, 0) = +0,4$ в. По мере смещения φ в отрицательную сторону $\partial\gamma/\partial\alpha$ несколько убывает, приблизительно линейно с φ , $\xi(\varphi, 0) \approx 0,4$ в $+ 0,2\varphi$. Из данных [174] следует, что логарифм емкости в данной системе линейно зависит от потенциала, $\ln f' = n\varphi + \text{const}$, т. е. что адсорбция следует изотерме Фрейндлиха, $\alpha \equiv f(\varphi) = \beta \exp(n\varphi)$. Для определения n из данных опыта достаточно использовать две пары значений: $\ln f'_1, \varphi_1$ и $\ln f'_2, \varphi_2$, $n = \ln(f'_2/f'_1)/(\varphi_2 - \varphi_1)$. Из данных [174] найдено $n = -8,0$ в $^{-1}$. По формуле (7.11.31) находим при $\varphi = 0$

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial\alpha}{\partial\vartheta} = -1 - \xi n = -1 - (0,4\text{в})(-8,0\text{в}^{-1}) = +2,2.$$

Отсюда и из

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial\alpha}{\partial\vartheta} \quad (7.11.32)$$

следует, что при упругом растяжении окисленной поверхности вольфрама при постоянном потенциале поверхностная концентрация адсорбированного водорода увеличивается.

Для относительного изменения объемной концентрации водорода в окисной пленке u имеем

$$\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial\vartheta} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta} - \frac{1}{\delta} \frac{\partial\delta}{\partial\vartheta}. \quad (7.11.33)$$

Здесь δ — толщина окисной пленки. Поскольку $(\partial\delta/\partial\vartheta)/\delta = -\nu/(1-\nu)$ (где ν — коэффициент Пуассона для окисла), то

$$\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial\vartheta} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta} + \frac{\nu}{1-\nu}. \quad (7.11.34)$$

Поскольку $0 < \nu/(1-\nu) < 1$, то

$$\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial\vartheta} > \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta}. \quad (7.11.35)$$

§ 7.12. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В ОКРЕСТНОСТИ ПРЕДЕЛЬНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ

При адсорбции нейтральных частиц на поверхности жидкости изменение ее поверхностного натяжения σ с химическим потенциалом частиц μ описывается уравнением Гиббса

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\mu} = -\Gamma. \quad (7.12.1)$$

С ростом объемной концентрации частиц их поверхностная плотность приближается к предельному значению Γ_m . Тогда

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\mu} \rightarrow -\Gamma_m \quad \text{при } \mu \rightarrow \infty, \quad (7.12.2)$$

т. е. достижение предельного заполнения не останавливает изменения поверхностного натяжения с объемной концентрацией. Это интересное следствие уравнения Гиббса было отмечено Фрумкинским. Оно связано с тем, что в данных условиях по мере приближения к предельному заполнению неограниченно возрастает вклад каждой новой частицы в поверхностное натяжение.

Иначе обстоит дело при локализованной адсорбции частиц на поверхности твердого тела. Изменение поверхностного натяжения твердого тела γ связано с изменением μ уравнением

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} = -\Gamma - \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta}, \quad (7.12.3)$$

которое следует из (4.4.15). С ростом объемной концентрации

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_m, \quad \partial \Gamma / \partial \theta \rightarrow \partial \Gamma_m / \partial \theta \quad \text{при } \mu \rightarrow \infty. \quad (7.12.4)$$

Если адсорбция локализована, то полное количество посадочных мест на поверхности в общем случае не меняется при упругой деформации, $\Gamma_m \Omega = \text{const}$, где Ω — площадь поверхности. Отсюда

$$\partial \Gamma_m / \partial \theta = -\Gamma'_m. \quad (7.12.5)$$

Тогда из (7.12.3) и (7.12.4) следует соотношение

$$\partial \gamma / \partial \mu \rightarrow 0 \quad \text{при } \mu \rightarrow \infty \quad (7.12.6)$$

— при локализованной адсорбции по достижении предельного заполнения поверхностное натяжение твердого тела перестает зависеть от объемной концентрации адсорбирующихся частиц. Вместе с поверхностной плотностью Γ к предельному значению стремится также и поверхностное натяжение γ .

Переменные Γ и $-\partial \Gamma / \partial \theta$ независимы. Поэтому при их стремлении к общему пределу Γ_m малые разности $\Gamma_m - \Gamma$ и $\Gamma_m - (-\partial \Gamma / \partial \theta)$ различаются на величину с порядком малости не выше, чем у $\Gamma_m - \Gamma$, т. е.

$$\Gamma + \partial \Gamma / \partial \theta \rightarrow a (\Gamma_m - \Gamma) \quad \text{при } \Gamma \rightarrow \Gamma_m, \quad (7.12.7)$$

где a — некоторое конечное число, определяемое свойствами системы.

Сочетание (7.12.3) с конкретной изотермой адсорбции позволяет найти вклад $\partial \gamma / \partial \Gamma$ адсорбирующихся частиц в поверхностное натяжение. Пусть, например, процесс описывается изотермой Ленгмюра. Дифференцируя ее, находим

$$\frac{\partial \mu}{\partial \Gamma} = \frac{\Gamma_m}{\Gamma (\Gamma_m - \Gamma)}. \quad (7.12.8)$$

Умножение (7.12.3) на (7.12.8) дает

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} = -\left(\Gamma + \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta}\right) \frac{\Gamma_m}{\Gamma (\Gamma_m - \Gamma)}. \quad (7.12.9)$$

Вблизи предельного заполнения можно, в соответствии с (7.12.7), воспользоваться равенством

$$\Gamma + \partial \Gamma / \partial \theta = a (\Gamma_m - \Gamma). \quad (7.12.10)$$

Подставляя его в (7.12.9), находим искомую величину

$$\partial \gamma / \partial \Gamma = a \quad \text{при } \Gamma = \Gamma_m. \quad (7.12.11)$$

При адсорбции по изотерме Ленгмюра взаимодействия между адсорбированными частицами нет. В этих условиях вклад частицы в натяжение не зависит от Γ . Следовательно,

$$\partial \gamma / \partial \Gamma \equiv a \quad \text{при всех } \Gamma. \quad (7.12.12)$$

Подстановка этого значения в (7.12.9) приводит к формуле

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} = -(1+a) \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m}\right) \Gamma, \quad (7.12.13)$$

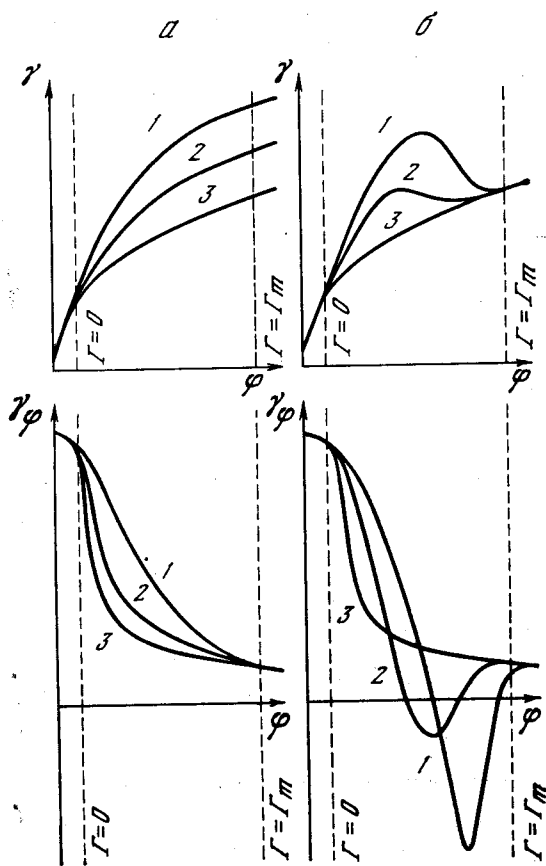


Рис. 7.5. Форма кривых $\gamma-\varphi$ и $\gamma_\varphi-\varphi$ при нелокализованной (а) и локализованной (б) адсорбции на твердом электроде при разных химических потенциалах адсорбата $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$ (соответственно кривые 1, 2, 3)

Вертикальные пунктирные линии выделяют область потенциалов, в которой заполнение возрастает от нуля до предельного значения

лизованной и нелокализованной адсорбцией отражается на кривых эстанс — потенциал *внутри* интервала $[\varphi(0), \varphi(\Gamma_m)]$, где $\varphi = \varphi(\Gamma)$ (рис. 7.5). При локализованной адсорбции слияние кривых $\gamma-\varphi$ по обеим сторонам этого интервала влечет за собой пересечение кривых $\gamma_\varphi-\varphi$ ($\gamma_q-\varphi$), соответствующих сколь угодно близким μ : для любых μ_1 и μ_2 внутри интервала $[\varphi(0), \varphi(\Gamma_m)]$ существует такое φ_s , при котором

$$\partial\gamma/\partial\varphi(\varphi_s, \mu_1) = \partial\gamma/\partial\varphi(\varphi_s, \mu_2). \quad (7.12.18)$$

Рассмотрим теперь q -эстанс вблизи предельного заполнения частиц, локально адсорбированных путем разряда ионов на электроде и ответственных за связанный заряд (например, атомы водорода на платине). В соответствии с (7.7.1) и (7.7.2) имеем в условиях равновесия (низкие частоты):

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} = -\frac{1}{C} \left[\alpha + \frac{\partial\alpha}{\partial\vartheta} + \rho + \frac{\partial\rho}{\partial\vartheta} \right], \quad (7.12.19)$$

которая при малых заполнениях принимает вид

$$\partial\gamma/\partial\vartheta = -(1+a)\Gamma. \quad (7.12.14)$$

Если процесс описывается изотермой Фрумкина, то вместо (7.12.9) получаем

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} = -\left(\Gamma + \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta}\right) \times \left[\frac{\Gamma_m}{\Gamma(\Gamma_m - \Gamma)} + \frac{2g}{\Gamma_m} \right], \quad (7.12.15)$$

где g — аттракционная постоянная. Равенство (7.12.11) остается справедливым. Но $\partial\gamma/\partial\Gamma \neq a$, и поэтому

$$\partial\gamma/\partial\Gamma \rightarrow a \text{ при } \Gamma \rightarrow \Gamma_m. \quad (7.12.16)$$

Таким образом, при локализованной адсорбции на поверхности твердого тела вклад адсорбирующихся частиц в поверхностное натяжение ограничен определенным пределом.

Поскольку и при локализованной и при нелокализованной адсорбции предельное $\partial\gamma/\partial\mu$ не зависит от φ , то в обоих случаях

$$\frac{\partial}{\partial\mu} \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial\mu} \frac{\partial\gamma}{\partial q} = 0 \quad \text{при } \Gamma = \Gamma_m, \quad (7.12.17)$$

— по достижении предельного заполнения эстанс не зависит от объемной концентрации адсорбата. Это — критерий предельного заполнения. Различие между локали-

где α и ρ — плотности связанного и свободного зарядов; $C = dq/d\phi$ — дифференциальная емкость электрода. Вблизи предельного заполнения ($\alpha = \alpha_m$)

$$\partial\alpha/\partial\phi = -\alpha, \quad (7.12.20)$$

и (7.12.19) переходит в

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial q}\right)_m = -\frac{1}{C}\left[\rho + \frac{\partial\rho}{\partial\phi}\right]. \quad (7.12.24)$$

Если производная $\partial\rho/\partial\phi$ соизмерима с ρ , то правая часть уравнения (7.12.24) соизмерима с ρ/C и, следовательно, с разностью $\phi - \phi_{0\rho}$, где $\phi_{0\rho}$ — потенциал, при котором $\rho = 0$. При $\alpha \gg \rho$ выход потенциала в область предельного заполнения при определенных условиях должен сопровождаться спадом эстанса.

В растворах серной кислоты вплоть до $\phi_r = 0$ (где становится сильным выделение H_2) нет описанного спада эстанса, который указывал бы на прекращение процесса адсорбции водорода. Значение $\phi_r = 0$ отражает равновесие между ионами и молекулами водорода в объеме раствора; оно не имеет прямого отношения к механизму адсорбции водорода на поверхности платины.

Последовательность стадий адсорбции водорода и их протяженность вдоль оси потенциалов в основном сохраняются при переходе от кислых растворов к щелочным. В то же время область адсорбции водорода в целом сдвигается в положительную сторону относительно $\phi_r = 0$. В сочетании с увеличением перенапряжения водорода это открывает для обозрения дополнительный, наиболее катодный участок области адсорбции, который в случае кислоты лежит отрицательнее $\phi_r = 0$. В щелочи на этом участке продолжается крутой подъем интенсивной компоненты, достигающей здесь значений порядка 10 в. Его удается наблюдать изолированно, поскольку в щелочи для исключения экстенсивной компоненты достаточны звуковые частоты (глава 8).

В случае щелочи эстанс, интерпретируемый как $\partial\phi/\partial\theta$, представляет собой изменение дипольного скачка потенциала в адсорбированном слое водорода при упругом растяжении поверхности. К росту эстанса приводят: 1) увеличение количества адсорбированных диполей (§ 6.5); 2) увеличение вклада одного диполя в эстанс из-за усиления отталкивательного взаимодействия между соседними диполями при увеличении их количества. С другой стороны, из данных главы 6 следует, что при постоянном количестве диполей определенного сорта изменение потенциала электрода относительно слабо влияет на эстанс: наклон кривой $\mathcal{E}-\phi$ близок по порядку к единице, как и в случае электростатического двойного слоя. Ввиду этого наблюдаемый на платине подъем эстанса с наклоном более 10 не может быть объяснен иначе, как ростом заполнения платины водородом. Это подтверждается одновременным протеканием значительного емкостного тока, расходуемого на адсорбцию водорода (глава 8).

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПЛАТИНЫ И АДсорбция ВОДОРОДА

Высокая поверхностная активность металлов платиновой группы и связанные с этим практические применения делают платину одним из основных объектов при исследовании поверхностных явлений на металлах. Адсорбция водорода, кроме роли, которую она играет в ряде производственных процессов, важна еще как этап на пути к пониманию адсорбции более сложных веществ.

Многое было выяснено в основном путем электрических измерений, проведенных на платиновом электроде в водных средах. Первые опыты такого рода были поставлены Боуденом [193], Батлером и Армстронгом [194]. Систематическое развитие это направление получило в работах Фрумкина и его сотрудников [181, 195—209].

Многое, однако, осталось неясным. По мнению Делахей, давшего оценку состояния вопроса на 1965 г. [171, стр. 278], «будет правильным признать, что после 30 лет интенсивных наблюдений результаты по адсорбции водорода на электроде не являются окончательными».

В такой ситуации, когда известные методы уже достаточно полно использованы, применение метода эстанса было интересно с нескольких точек зрения. Оно могло бы содействовать решению проблемы адсорбции водорода на платине, а с другой стороны, позволило бы оценить эффективность нового метода.

§ 8.1. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Известна способность платины адсорбировать водород и кислород из газовой фазы. Чтобы обе адсорбции не накладывались одна на другую, необходимо ставить опыты только в атмосфере водорода либо только в атмосфере кислорода. Разделение обоих процессов достигается автоматически, если платину поместить в водный раствор электролита и поддерживать определенный скачок потенциала на границе этих двух фаз. Для этого задается потенциал платины относительно некоторого электрода сравнения, в качестве которого ниже выбраны равновесный и нормальный водородные электроды (р.в.э. и н.в.э.). Там, где не оговорено, подразумевается шкала р.в.э.

Водород и кислород адсорбируются на платине при разных потенциалах, причем роль потенциала сводится здесь не столько к влиянию на свойства межфазного слоя, сколько к торможению перехода на поверхность платины тех или иных частиц из электролита. Такие условия благоприятны также для защиты поверхности от накопления примесей, следы которых присутствуют в фазах. В соответствии с этим на оси потенциалов могут быть выделены водородная и кислородная области, которые не перекрываются между собой. В шкале р.в.э. водородная область расположена отрицательнее $+0,4$ в, кислородная — положительнее $+0,6$ в.

Адсорбция водорода происходит путем разряда ионов водорода из электролита:



По мере смещения потенциала от $+0,4$ в сторону отрицательных значений число адсорбированных атомов водорода увеличивается и вблизи 0 в (потенциал равновесного водородного электрода) становится равным числу атомов платины, выходящих на поверхность раздела [202, 204].

Процесс адсорбции заряженных частиц аналогичен зарядению двойного электрического слоя на границе фаз. Он дает свой вклад в электрическую емкость поверхности раздела. При адсорбции водорода на платине по схеме (8.1.I) этот вклад более чем на порядок превосходит емкость двойного слоя.

Скорость адсорбции водорода из электролита (скорость изменения количества адсорбированного водорода при изменении потенциала электрода) ограничена скоростью разряда ионов водорода. Впервые это было обнаружено по уменьшению электрической емкости платинового электрода с ростом частоты [196]. Причина замедленного разряда в том, что в водном растворе электролита ион водорода прочно связан с молекулой воды и существует в форме $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4, 202]. Необходима высокая энергия активации, чтобы полностью освободить ион водорода от гидратной оболочки. Состояние иона водорода в электролите влияет на скорость адсорбции, но не влияет практически на состояние адсорбированного атома водорода.

Одновременно с равновесием (8.1.I) у поверхности платины в электролите устанавливается равновесие между ионами и растворенными в электролите молекулами водорода:



Потенциал платины ϕ и концентрации (активности) H^+ и H_2 в электролите вблизи поверхности платины связаны термодинамически [4]. Если ионов H^+ в электролите значительно больше, чем молекул H_2 (например, электролит 1 N H_2SO_4), то относительная величина концентрации H^+ практически не зависит от потенциала. Тогда с потенциалом меняется по существу только концентрация H_2 . Это сближает адсорбцию водорода из электролита с адсорбцией водорода из газовой фазы, так как в обоих случаях изменение заполнения поверхности можно связать с изменением парциального давления водорода [4, 202]. Метод эстанса, как мы увидим ниже, обнаруживает отклонение от этого параллелизма, связанное с непосредственным влиянием потенциала на состояние адсорбированного водорода. Это влияние становится независимым фактором в неравновесных условиях при высоких частотах потенциала.

Опыты по адсорбции газообразного водорода на платине [210, 211] показали, что с ростом заполнения вклад атома водорода в работу выхода электрона меняет знак. Это означает, что с ростом заполнения меняется направление диполей, которые образуются вновь поступающими на поверхность атомами водорода. Возможность существования на металлах и, в частности, на платине двух типов мест адсорбции водорода вытекает также из квантовомеханического расчета [212]. В связи с изложенным были введены понятия сильной (малые заполнения) и слабой (большие заполнения) адсорбции водорода [171]. Эта точка зрения нашла подтверждение в опытах по адсорбции водорода из электролита. Оказалось [213—218], что в серной кислоте равновесная емкость платинового электрода как функция потенциала дважды достигает максимума — при $+0,2$ и $+0,1$ в (отн. р.в.э.). На этом основании было высказано предположение о том, что адсорбция водорода на платине проис-

ходит независимо на двух сортах мест с различной свободной энергией адсорбции [249], на различных кристаллографических гранях, выходящих на поверхность платины [247].

Став на эту точку зрения, мы можем сравнить процесс адсорбции водорода с накоплением воды во время дождя. Вначале вода собирается в низких местах, а затем по мере подъема ее уровня (аналог потенциала) заполняет более высокие места. Переноса сравнение на результаты настоящей работы, мы должны были бы сказать, что, согласно сведениям, полученным методом эстанса, спустя некоторое время после начала дождя вода перетекает с низких мест на более высокие. Сильно адсорбированный водород покидает свои места, чтобы стать слабо адсорбированным. Анализ этого явления приведен в настоящей главе. Его причина — не учитывавшееся ранее взаимодействие между двумя видами адсорбированного водорода на платине (по мере заполнения рельеф местности меняется — холмы опускаются). Кроме того, согласно данным эстанса, области потенциалов, в которых преобладает процесс адсорбции в одно из состояний, чередуются дважды — сначала заполняется первое состояние (не до конца), потом второе, потом снова первое. Таким образом, в случае платины разделение адсорбции на сильную и слабую является несколько упрощенным.

Взаимное влияние двух видов адсорбированного водорода исключает их территориальную изоляцию друг от друга и принадлежность разным участкам поверхности, в частности разным кристаллографическим граням. Чтобы влиять друг на друга, оба вида должны быть расположены рядом, на расстоянии, сравнимом с постоянной решетки, причем это должно выполняться на значительной части поверхности поликристаллической платины.

Вместе с тем бесспорно, что энергетические характеристики адсорбции водорода, рассматриваемой в целом, различны на отдельных гранях платины, как это было установлено Виллом [247].

Балашова, Казаринов и сотр. с помощью развиваемого ими метода радиоактивных индикаторов изучили адсорбцию катионов и анионов электролита на платине [199—201]. Ими найдено, что в разбавленных водных растворах серной кислоты и щелочи (10^{-3} — $10^{-2}N$) поверхностные концентрации ионов Na^+ и SO_4^{2-} при определенных потенциалах достигают величин порядка $1 \cdot 10^{-10}$ ион/см². Это на порядок меньше количества, необходимого для образования монослоя, и свидетельствует об относительно слабой поверхностной активности указанных ионов.

Петрий и сотр. разработали метод изоэлектрических сдвигов потенциала при изменении pH раствора [154, 204, 220]. С помощью этого метода ими получены данные о содержании ионов H^+ в электролитической обкладке двойного слоя, определены потенциалы нулевого заряда платиновых металлов в различных электролитах, рассчитаны равновесные значения емкости двойного слоя и вклады адсорбированных диполей в скачок потенциала на границе электрод—электролит. Рассчитанный вклад атома водорода получается таким, что при малых и средних заполнениях диполь адсорбированного атома водорода обращен отрицательным концом к раствору, а при больших заполнениях меняет ориентацию на противоположную.

При сопоставлении последнего вывода с данными метода эстанса о состоянии адсорбированного водорода необходимо учесть следующее. Данные эстанса указывают на тождественность ориентации диполей водорода, адсорбированных при заполнениях меньше $\frac{1}{2}$ и больше 1; во второе состояние водород адсорбируется при средних заполнениях. Вместе с тем данные эстанса указывают на десорбцию воды одновременно с адсорбцией водорода при малых заполнениях. Отсюда следует, что при малых заполнениях изменение дипольного скачка с потенциалом электрода происходит за счет накопления разности дипольных моментов воды и водорода.

До последнего времени не было какой-либо возможности исследовать адсорбцию воды на платиновых металлах. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что в литературе отсутствуют сведения о ее влиянии на процесс адсорбции водорода из разбавленных водных растворов. Вместе с тем вода является основным компонентом таких систем (и не настолько «прозрачна», чтобы «сквозь» нее были видны все детали адсорбции водорода).

В работе [221] поставлены опыты по определению количества воды, адсорбированной на платине в серной кислоте при разных потенциалах. Для этого использовалась вода, меченная тритием. Было найдено, что вода одинаково прочно адсорбирована в виде монослоя на интервале потенциалов от 0 до 1 в. Измерения радиоактивности проводились после извлечения платины из электролита и после ее отмывки. Некоторое время платина находилась при разомкнутой цепи, когда потенциал уже не поддерживается внешним источником э.д.с. В этих условиях потенциал платины самопроизвольно смещается.

По-видимому, тенденцией платины принять один и тот же потенциал после размыкания цепи и объясняется констатируемая в работе [221] независимость состояния адсорбированной воды от потенциала в водородной области и за ее пределами. Отсюда видно, что эти данные не могут быть противопоставлены данным метода эстанса, согласно которым связь воды с платиной в водородной области потенциалов существенно слабее, чем при более анодных потенциалах.

Не менее важен вопрос, где заканчивается процесс адсорбции водорода — при каком потенциале наступает насыщение поверхности платины водородом и достигается (конечно, практически) предельное заполнение. Обычно цитируется работа [213], согласно которой это происходит при потенциале $\varphi = 0$ (точнее — 0,01 в отн. р.в.э.). Основанием для такого вывода послужила рассчитанная кривая емкость—потенциал, которая вблизи нуля, по данным [213], переходит в почти вертикальную линию и в таком виде — не меняя наклона — доходит до оси абсцисс. В этих условиях нет иного естественного продолжения кривой, кроме такого, при котором емкость проходит через нуль и становится отрицательной. Это ставит под сомнение весь участок кривой емкости, прилегающий к точке $\varphi = 0$. Тем более, что на равновесной кривой емкость—потенциал, измеренной непосредственно в опыте и приведенной в той же работе, такого участка спада нет. Он получен расчетом, цель которого была учесть расход тока на выделение молекулярного водорода, являющееся здесь побочным процессом.

Вблизи $\varphi = 0$ искажения, связанные с этим процессом, превосходят полезный сигнал. Этим, по-видимому, вызвана большая погрешность расчета, повлекшая за собой заниженные значения емкости вблизи $\varphi = 0$. Область отрицательных потенциалов неблагоприятна для электрических измерений на платине. Очевидно также, что отличное от нуля малое значение емкости не является достаточным признаком конца заполнения. Оно указывает лишь на медленность изменения поверхностной концентрации водорода с потенциалом, что возможно вдали от предельного заполнения, если с ростом заполнения затраты энергии на адсорбцию сильно возрастают.

Метод эстанса дает несколько иной ответ на вопрос о том, где заканчивается процесс адсорбции водорода. Измерения эстанса обнаруживают, что существенный рост заполнения продолжается и в отрицательной области потенциалов.

Выше мы затронули вопрос о равновесной емкости платины в растворе электролита. Скажем несколько слов о емкости двойного слоя на платине. Равновесная и двойнослойная емкости — две противоположности в случае платины. Первая практически целиком обусловлена адсорбцией водорода (по схеме $H^+ + e \rightleftharpoons H_{адс}$), вторая — процессом заряжения двойного слоя

на поверхности платины в условиях, когда количество адсорбированного водорода не успевает измениться. Для последнего необходимы радиочастоты, а на них емкостная составляющая импеданса много меньше омической. Это сильно снижает точность прямых измерений двойнослойной емкости в области адсорбции водорода, и они до сих пор не были сколько-нибудь результативны.

В работе [183] двойнослойная емкость платины в 1 N H_2SO_4 рассчитана по изменению потенциала при зарядении границы раздела импульсами тока длительностью порядка 10^{-7} сек. В водородной области эта кривая образует один пологий максимум.

§ 8.2. ОСЦИЛЛОГРАММЫ ЭСТАНС — ПОТЕНЦИАЛ НА ПЛАТИНЕ

Ниже приведены экспериментальные результаты, полученные путем измерения эстанса платины в разных средах. Дана их систематизация. Теории наблюдаемых явлений посвящены следующие параграфы. Опыты поставлены в электролитах с различным содержанием ионов водорода — от водных растворов щелочей до концентрированных кислот. Последние, как, например, 32N H_2SO_4 , существенно отличаются от обычных водных сред. В 32N H_2SO_4 вода связана из-за высокой гидрофильности серной кислоты. В такой среде адсорбция молекул воды на платине сильно затруднена. Отсутствие побочных процессов на платине в этой среде гарантируется идеальной обратимостью водородного участка кривой эстанс—потенциал. Сравнивая результаты, полученные для водной и неводной сред, мы можем сделать вывод о влиянии молекул воды на состояние адсорбированного водорода и о том, при каких потенциалах поверхность платины свободна от хемосорбированной воды.

Диапазон частот, обеспечиваемый методом эстанса — от низких звуковых частот до радиочастот выше 200 кГц — позволил проследить поведение водорода на платине от равновесных условий до условий, в которых из-за высокой скорости изменения потенциала количество водорода на поверхности практически не успевает измениться.

Кривые эстанс—потенциал для гладкой платины при 20 °C показаны на рис. 8.1—8.14. Ряд результатов, относящихся к платине, приведен в предыдущих главах (рис. 1.1, а, 1.2, а, 2.2, 2.6, 2.7, 6.2, 6.4, 7.2). Подготовка к опытам описана в Приложении 2. Там, где не оговорено, фактор шероховатости α исследованных образцов платины после электроактивации близок к 2.

Рассмотрим вначале результаты, относящиеся к электролиту умеренной концентрации, 1—2 N H_2SO_4 . При высоких частотах изменение плотности заряда q отстает от изменения потенциала ϕ из-за медленности разряда ионов водорода. В этих условиях эстанс $\partial\phi/\partial q$ является комплексной величиной; измеряются модуль и фаза эстанса (рис. 8.3). При частотах ниже 1 кГц отставание q от ϕ мало, и эстанс можно считать вещественным в водородной области потенциалов. В кислородной области потенциалов эстанс вещественный и при более высоких частотах, если потенциал меняется в катодную сторону (на осциллограммах — слева направо) от значений, при которых на поверхности платины уже образовался монослой окисла (например, от +1,5 в, рис. 1.1, 8.1).

В этих условиях при смещении потенциала эстанс четыре раза меняет знак: кислородный нуль (вблизи +0,7 в), нуль при +0,2 в и два нуля вблизи +0,1 в (р.в.э.). Точное положение кислородного нуля зависит от скорости изменения потенциала, которая, однако, не влияет на положение нулей в водородной области. Выдержка при потенциалах положительнее +1,2 в

приводит к образованию монослоя окисла PtO , деформация которого в электрическом поле служит здесь основной причиной изменения поверхностного натяжения с потенциалом и объясняет — в силу своей практической безынерционности — независимость эстанса от частоты в диапазоне 1—200 кГц ($\partial\gamma/\partial\varphi \approx +2$ в при $+1,5$ в в 1 N H_2SO_4). Так как поверхность освобождается от окисла вблизи $+0,7$ в (этому процессу соответствует кислородный нуль), то при изменении потенциала в катодном направлении эстанс на участке от $+1,5$ до $+0,7$ в приблизительно постоянен (пологая площадка в левой части осциллограмм). Некоторое изменение эстанса с потенциалом на этом участке кривой, а также некоторое изменение формы этого участка при переходе к низким частотам порядка 10 Гц указывают на то, что определенные изменения в структуре слоя окисла с потенциалом происходят и до его снятия, однако с низкой скоростью. Вопрос о кислородной ветви кривой эстанс—потенциал был уже частично рассмотрен в главе 6.

В водородной области потенциалов, от $+0,4$ до $-0,1$ в, два участка сильной зависимости эстанса от частоты — положительнее $+0,2$ в и вблизи $+0,1$ в — перемежаются с двумя участками, где этой зависимости в звуковом диапазоне частот практически нет. Участки независимости разделены пиком при $+0,1$ в. Сам пик быстро растет с частотой, поднимаясь со дна впадины, берега которой от частоты не зависят. Катодный берег впадины (справа) образует уступ при $+0,07$ в. При частоте $f = 54$ кГц пик эстанса в 11,5 раза выше, чем при $f = 0$. После 54 кГц его рост замедляется. Зависимости модуля и фазы эстанса от частоты при потенциале пика показаны на рис. 7.2.

Перечислим особенности, которые обнаруживает зависимость модуля эстанса от потенциала на платине в 1 N H_2SO_4 (потенциалы даны в шкале р.в.э.; в скобках указано направление изменения потенциала: от анодных значений к катодным, $A \rightarrow K$, либо обратно, $A \leftarrow K$; в основной части области адсорбции водорода ход кривой полностью обратим, и направление роли не играет). Соответствующие номера особенностей приведены в кружках на рис. 8.1 и 8.2.

Область адсорбции кислорода (рис. 8.1, осциллограммы эстанс—потенциал получены при изменении потенциала в катодном и затем анодном направлении): 1) площадка при $\varphi > +0,8$ в ($A \rightleftharpoons K$); 2) нуль вблизи $+0,7$ в ($A \rightarrow K$); 3) горб при $+0,6$ в; 4) барьер при $+0,8$ в; его катодный фронт обратим ($A \rightleftharpoons K$), анодный — нет ($A \leftarrow K$); 5) нуль при $+0,9$ в ($A \leftarrow K$); 6) максимум при $+1,0$ в ($A \rightleftharpoons K$); 7) нуль между 1,1 и 1,2 в без поворота фазы ($A \leftarrow K$).

Область адсорбции водорода (рис. 8.2, осциллограммы эстанс—потенциал получены одной разверткой на двух частотах одновременно): 1, 2, 3) участки независимости эстанса от частоты на границе области (1) и внутри нее (2, 3); 4) максимум между $+0,2$ и $+0,3$ в на высоких частотах; 5) нуль между $+0,2$ и $+0,3$ в на низких частотах; 6) впадина при $+0,1$ в с двумя нулями на низких частотах; 7) пик при $+0,1$ в, вырастающий из впадины с увеличением частоты; 8) уступ между 0 и $+0,1$ в; 9) подъем в окрестности $\varphi = 0$; 10) спад после подъема.

Аналогичные особенности обнаружены и у других платиновых металлов — родия, иридия. Потенциалы некоторых характерных точек осциллограмм для разных сред приведены в табл. 8.1.

Определим взаимное расположение перечисленных особенностей, приняв за начало отсчета потенциал пика $\varphi_p = +0,13$ в (отн. р.в.э.). Тогда для разностей $\varphi - \varphi_p$ получим следующие значения: уступ $-0,06$ в, впадина 0 в и нуль $+0,12$ в, разделенные максимумом при $+0,06$ в, максимум на высоких частотах $+0,14$ в (с поправкой на то, что он расположен на склоне горба), горб $+0,47$ в, барьер $+0,68$ в, нуль $+0,82$ в, максимум $+0,89$ в, нуль

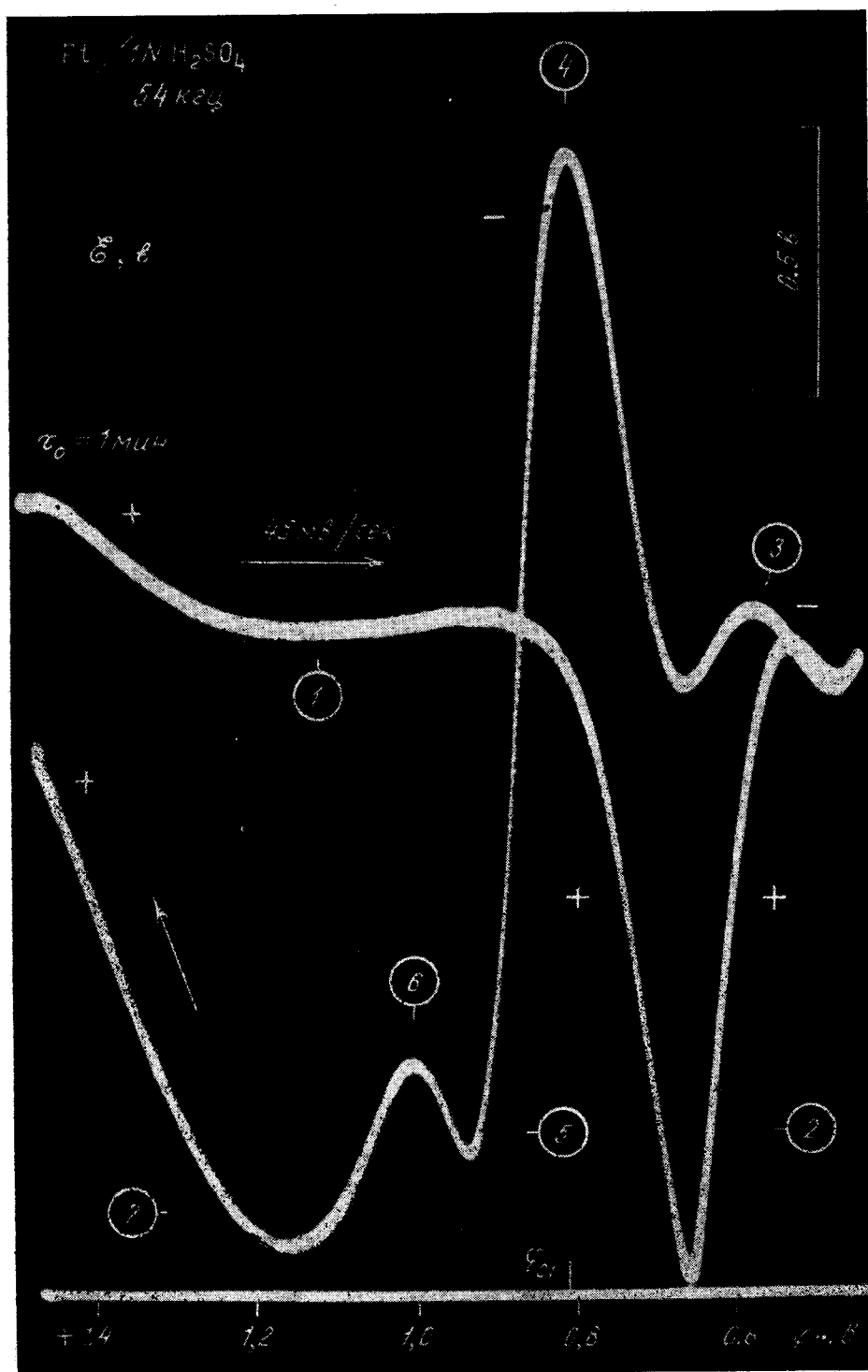


Рис. 8.1. Кислородная область осциллограммы $\phi-i$ на платине
Гистерезис эанса при прямом и обратном изменении потенциала

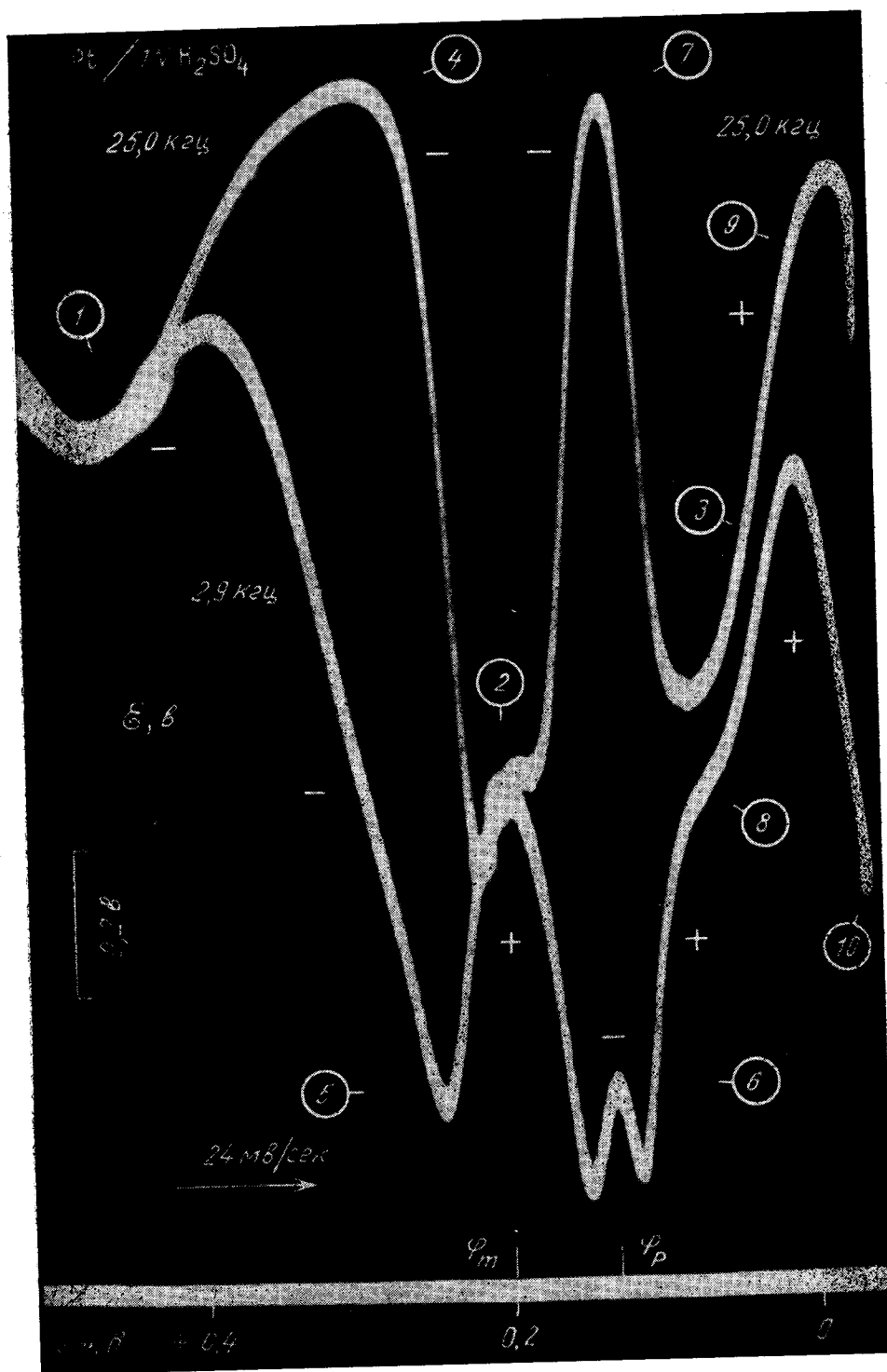


Рис. 8.2. Водородная область осциллограммы \mathcal{E} — φ на платине
Чередование участков зависимости и независимости эстанса от частоты

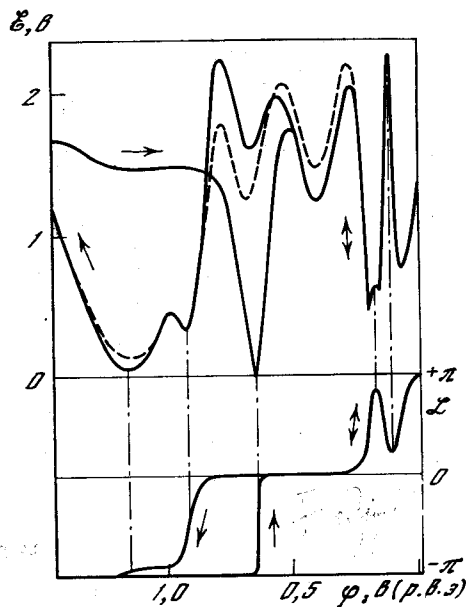


Рис. 8.3. Зависимость модуля Z и фазы Z эстанса от потенциала φ для Pt в $2N H_2SO_4$ при 54 кГц

Время выдержки при начальном потенциале (+1,45 в) $\tau_0 = 2$ мин; время развертки потенциала 64 сек

+1,06 в, кислородный нуль при изменении потенциала в катодную сторону — между +0,5 и +0,8 в в зависимости от степени окисления поверхности и скорости изменения потенциала (рис. 8.1, 8.2).

Кривая эстанс—потенциал полностью обратима в водородной области при потенциалах положительнее +0,08 в (рис. 8.6, ∂ — ε). Если в процессе снятия кривой захвачена область потенциалов отрицательнее +0,06 в, обратимость несколько нарушается. Это сопровождается смещением пика и максимума эстанса в водородной области на 0,01—0,03 в в сторону положительных потенциалов. При этом значительно снижается высота барьера при +0,8 в (рис. 8.3, пунктир; сравните рис. 8.4, а и б). В целом же форма кривой эстанс—потенциал сохраняется.

Для задания масштаба по оси ординат могут быть использованы значения эстанса при определенных потенциалах; предпочтительнее при тех, при которых эстанс практически не зависит от частоты. Такими потенциалами являются, например, φ_m в звуковом диа-

пазоне частот, φ_{01} и какой-либо потенциал анодной части кислородной области в диапазоне 1—200 кГц (для $1N H_2SO_4$: +0,20, +0,81 и +1,5 в соответственно). В качестве относительной единицы здесь принято значение эстанса в максимуме вблизи +0,20 в ($1N H_2SO_4$). Оно было обозначено через \mathcal{D} (глава 7); $\mathcal{D} = \partial\gamma/\partial q$ (+0,2 в) $\approx 0,7$ в.

Пик эстанса при +0,1 в и отчетливый при высоких частотах максимум эстанса положительнее +0,2 в сходны в том, что потенциал каждого из них соответствует максимуму равновесной емкости, измеренной на достаточно низкой частоте, и в том, что они сохраняются при частоте выше 200 кГц, тогда как оба максимума емкости пропадают уже при 5 кГц, и сама емкость, обусловленная адсорбцией ионов водорода из электролита, стремится практически к нулю с ростом частоты. Таким образом, пик и максимум эстанса существуют независимо от того, успевает адсорбироваться водород из раствора или нет. Расход энергии на быстрые процессы, обнаруженные здесь при потенциалах пика и максимума (0,13 и 0,27 в в $1N H_2SO_4$), обуславливают избыточную двойнослойную емкость, которая должна проявляться при тех же потенциалах в виде двух отдельных пиков, не исчезающих на частотах более 200 кГц [128].

Подъем эстанса отрицательнее равновесного потенциала водородного электрода ($\varphi < 0$) означает, что заполнение поверхности платины водородом не достигает предельного при $\varphi = 0$ и не прекращается при этом потенциале. Оно продолжается и при отрицательных φ . Этот рост заполнения удается наблюдать до тех значений потенциала, при которых рост эстанса (при изменении φ в отрицательном направлении) прерывается спадом. Спад этот, однако, не указывает на то, что заполнение прекратилось. Увеличение частоты, при которой измеряется эстанс, отодвигает спад в сторону более отрицательных значений потенциала, и на выигранном таким путем допол-

Таблица 8.1

Потенциалы характерных точек на кривых \mathcal{E} — φ платиновых металлов в разных средах отн. р.в.э. при 20° С (в)

Электрод	Электролит	φ_p	φ_m	φ_{01}	φ_{02}	φ_c
Pt	15N H ₂ SO ₄	0,08	0,13	0,92	1,22	0,08
	1N H ₂ SO ₄	0,13	0,20	0,81	1,28	0,13
	0,01N H ₂ SO ₄	0,16	0,22	0,78	1,24	0,16
	0,1N NaOH	0,24	0,33	0,85	1,25	0,22
	12,6N KOH	0,2	0,3	0,8	1,1	0,2
Rh	1N H ₂ SO ₄	0,09		0,68	0,91	0,09
	0,01N H ₂ SO ₄	0,15		0,68	0,93	0,15
	0,1N NaOH	0,15		0,61	0,83	0,11
Ir	1N H ₂ SO ₄	0,1	0,2	0,8		0,1

Примечание: φ_p — пик эстанса (рис. 8.2, 7); φ_m — максимум эстанса на участке независимости от частоты (рис. 8.2, 2); φ_{01} — вершина барьера (рис. 8.1, 4), начало первой стадии окисления; φ_{02} — нуль эстанса на частоте 3 кГц, начало второй стадии окисления; φ_c — максимум адсорбции водорода на катодной кривой ток—потенциал, наиболее близкий к потенциалу р.в.э. ($\varphi_r = 0$). В случае 12,6N KOH начало отсчета потенциала найдено экстраполяцией от более разбавленных растворов щелочи.

нительном интервале потенциалов рост эстанса продолжается почти с тем же наклоном, что и при $\varphi = 0$ (рис. 1.1, частоты 2,6 и 22,5 кГц). В разбавленных электролитах на высоких частотах рост эстанса, связанный с ростом заполнения платины водородом, удается проследить до $-0,1$ в.

Спад, о котором мы говорили выше, обусловлен утечкой атомарного водорода с поверхности платины за счет выделения H₂. Оно становится значительным при $\varphi < 0$ и отвлекает на себя часть тока, расходуемого на разряд ионов водорода из электролита до состояния атомов. То, что утечку водорода удается приостановить увеличением частоты переменного тока, указывает на медленность рекомбинации и диффузии в растворе, ответственных за снятие адсорбированного водорода с поверхности без возвращения заряда электроду, $H_1 + H \rightleftharpoons H_2$ (речь идет, конечно, о торможении переменной составляющей этого процесса).

Крутой подъем кривой эстанса при сдвиге потенциала вблизи 0 в отрицательном направлении означает рост вклада вновь адсорбирующегося водорода в поверхностное натяжение. Такой рост был бы невозможен в области предельного заполнения (§ 7.12), поскольку адсорбция водорода является лодельного заполнения (§ 7.12), поскольку адсорбция водорода является лодельного заполнения (§ 7.12), поскольку адсорбция водорода является лодельного заполнения (§ 7.12).

Хотя частота переменного тока и концентрация водородных ионов в электролите — параметры, различные по своей природе, на ряд перечисленных особенностей они оказывают сходное действие. Это находит выражение в их влиянии на элементы кривой эстанс—потенциал в тех областях потенциала, где на платине хемосорбированы кислород ($\varphi > 0,9$ в) и вода ($\varphi > 0,5$ в). В 1N H₂SO₄ первый и второй нули кислородной области (0,9 и 1,1 в) становятся различимыми и приобретают вид двух расположенных рядом минимумов только при высоких частотах, начиная с 50 кГц и выше (рис. 8.1, 8.3—8.6). Их нет — в виде отдельных деталей — на меньших частотах.

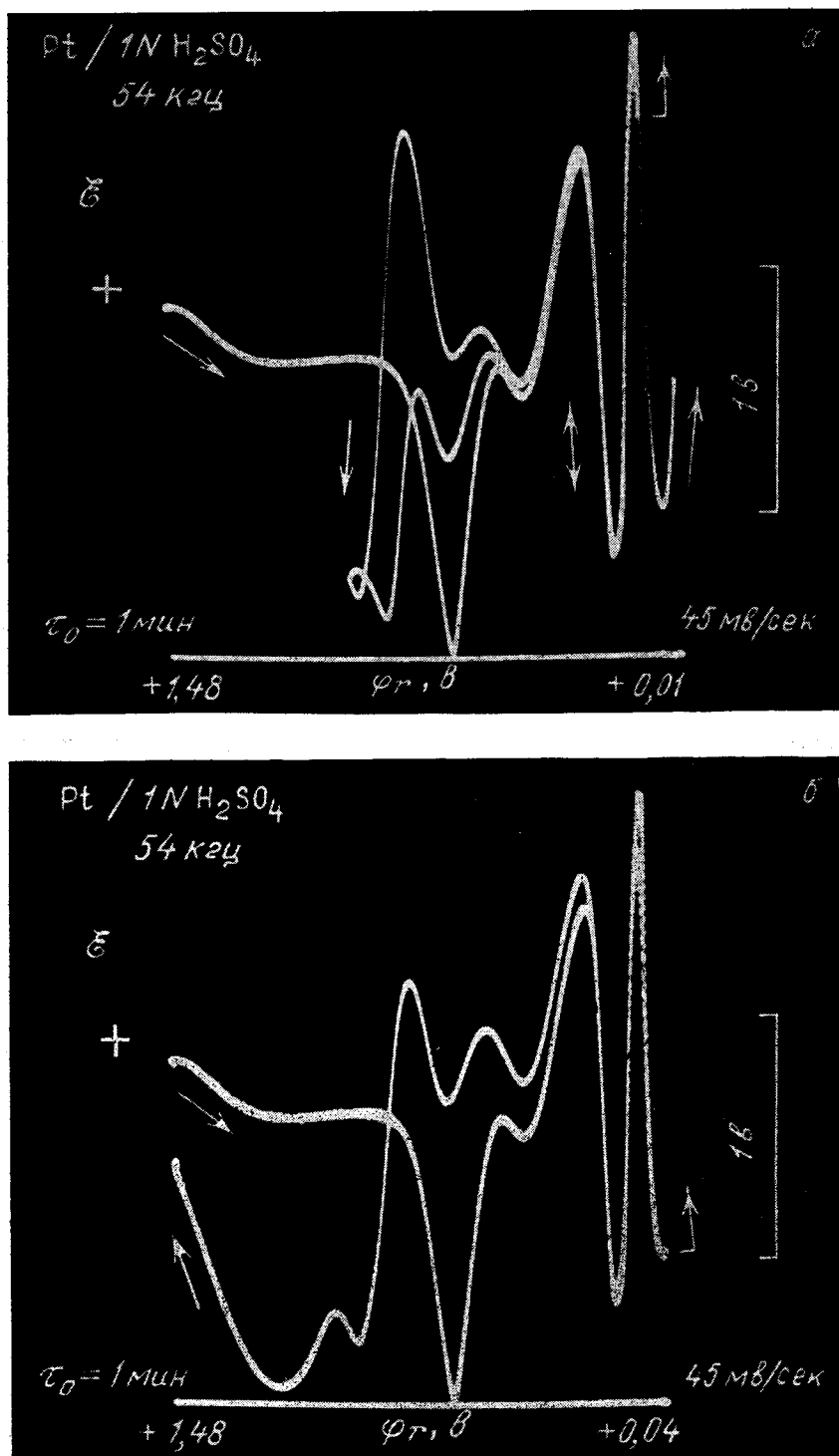


Рис. 8.4. Осциллограммы эстанс—потенциал на платине

Влияние катодной границы изменения потенциала на форму кривой; направление развертки изменено трижды (а) и дважды (б)

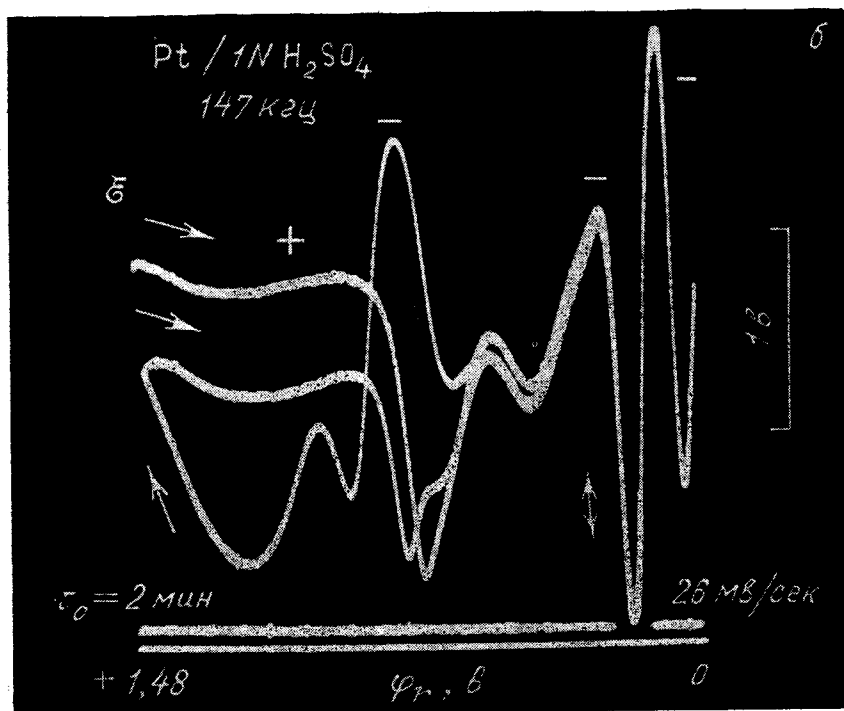
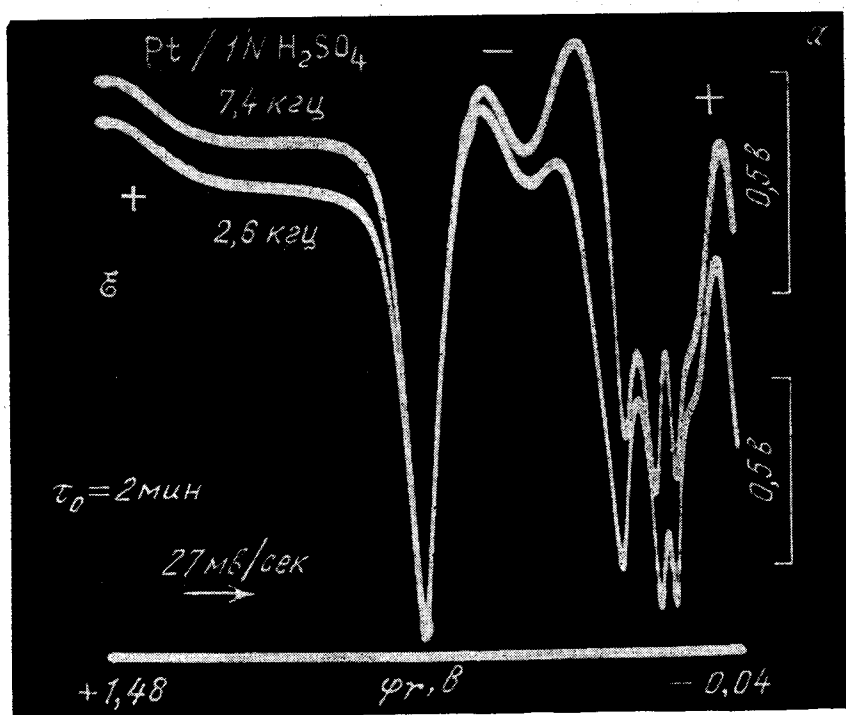


Рис. 8.5. Осциллограммы эстанс—потенциал на платине

Развитие пика эстанса при $+0,1 \text{ в}$ с частотой

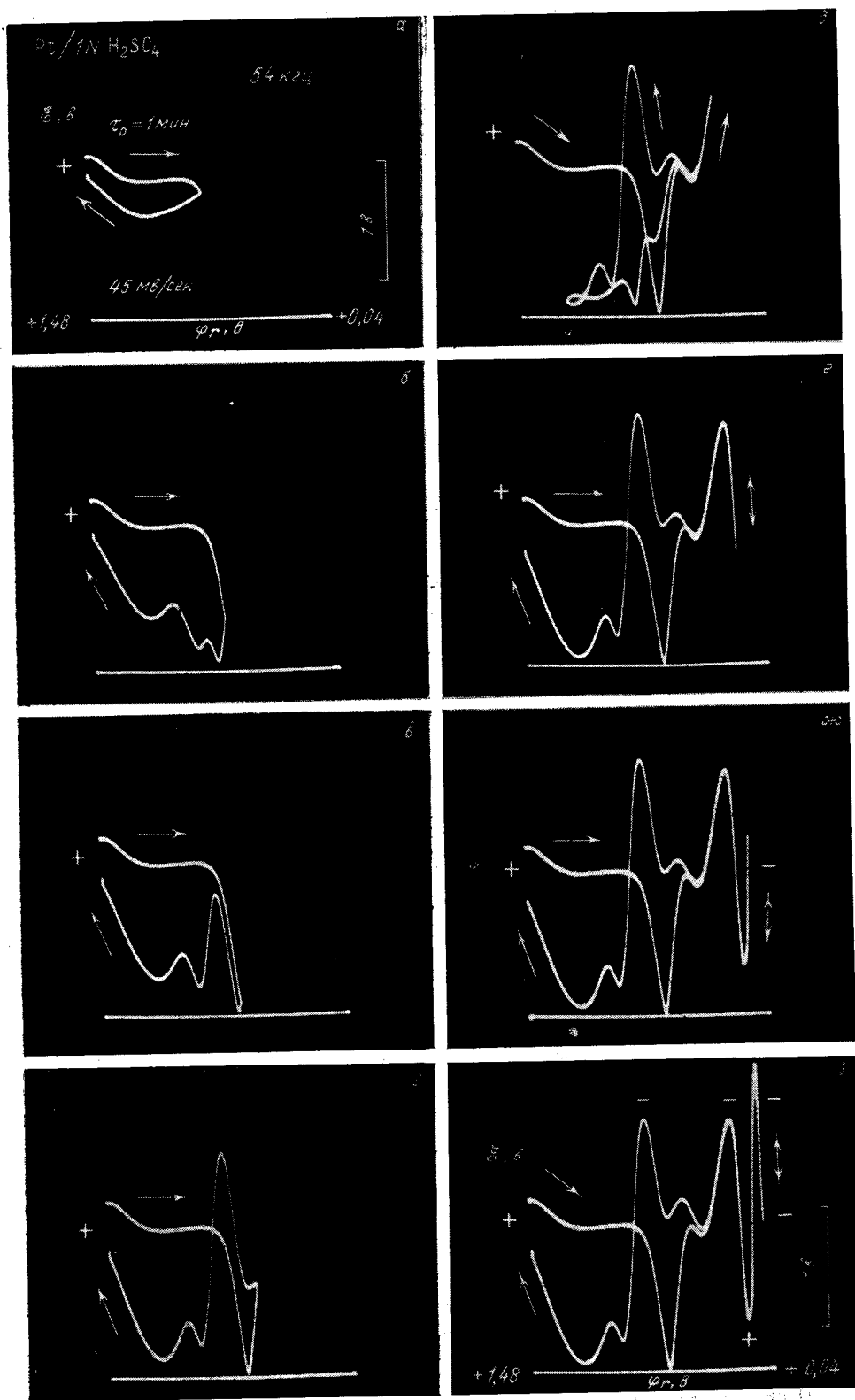


Рис. 8.6. Развитие кислородной ветви эстанса на платине

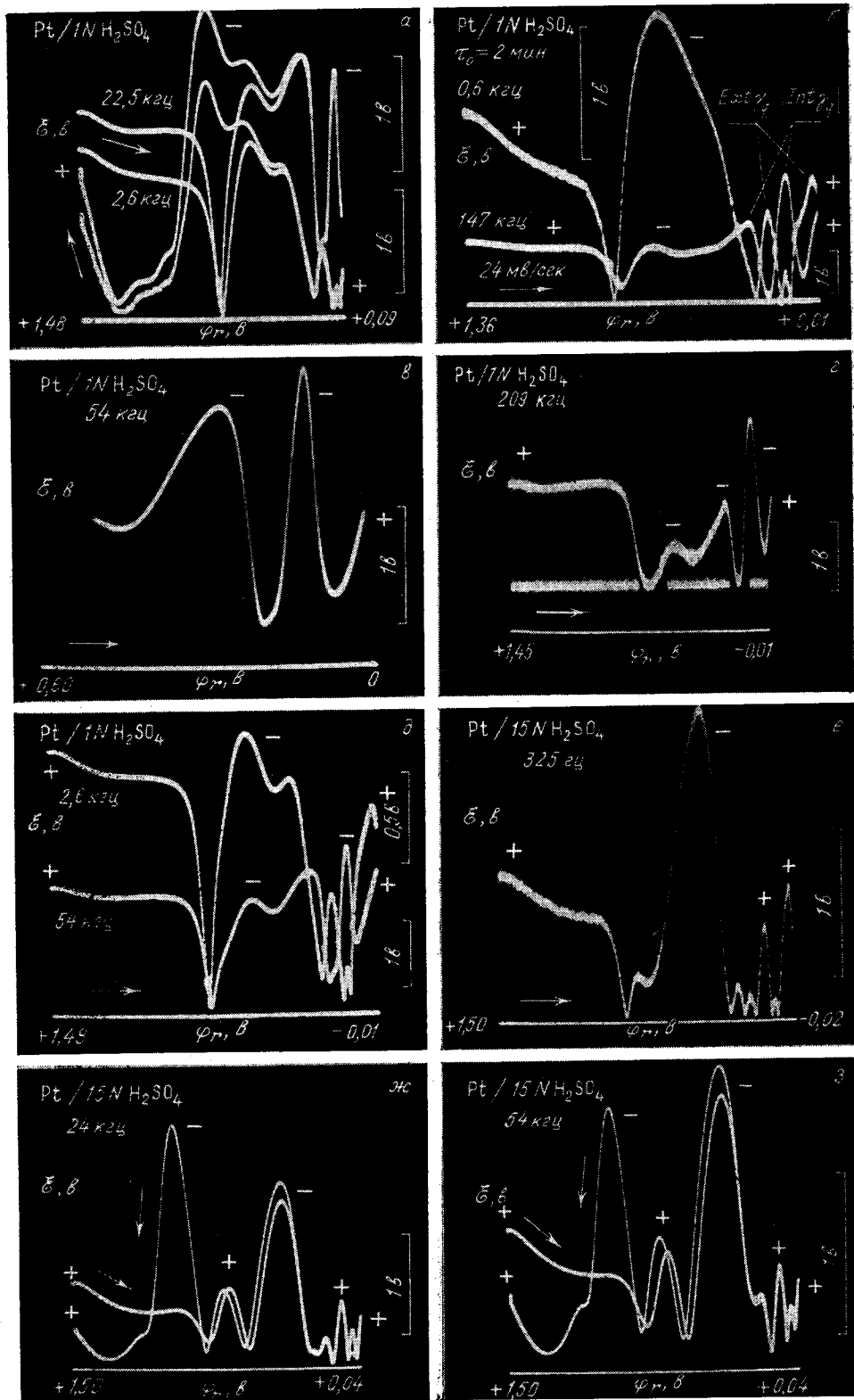


Рис. 8.7. Этанс на платине при разных частотах

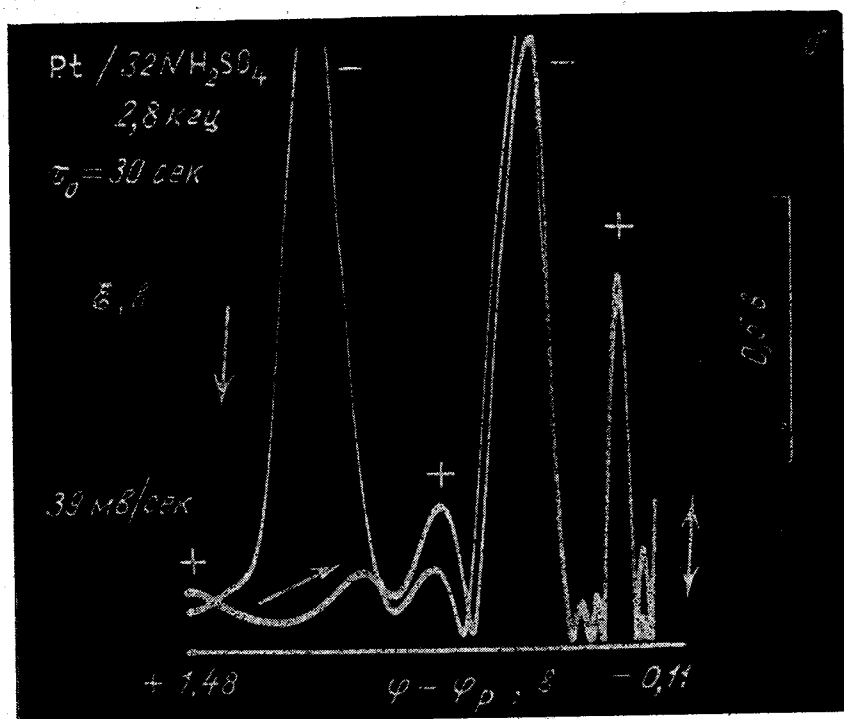
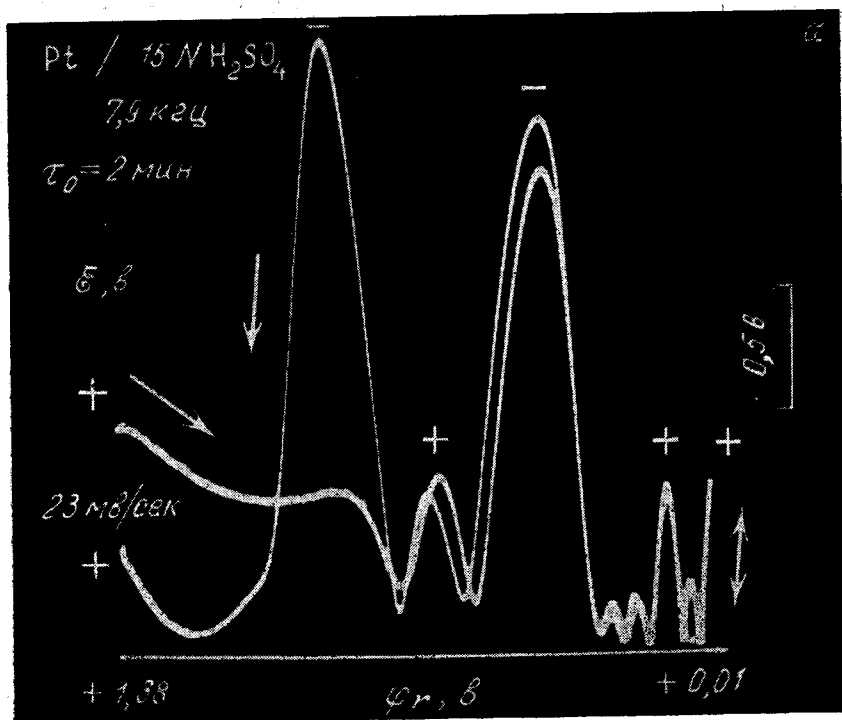


Рис. 8.8. Обратимость водородной ветви эстанса платины в концентрированных кислотах

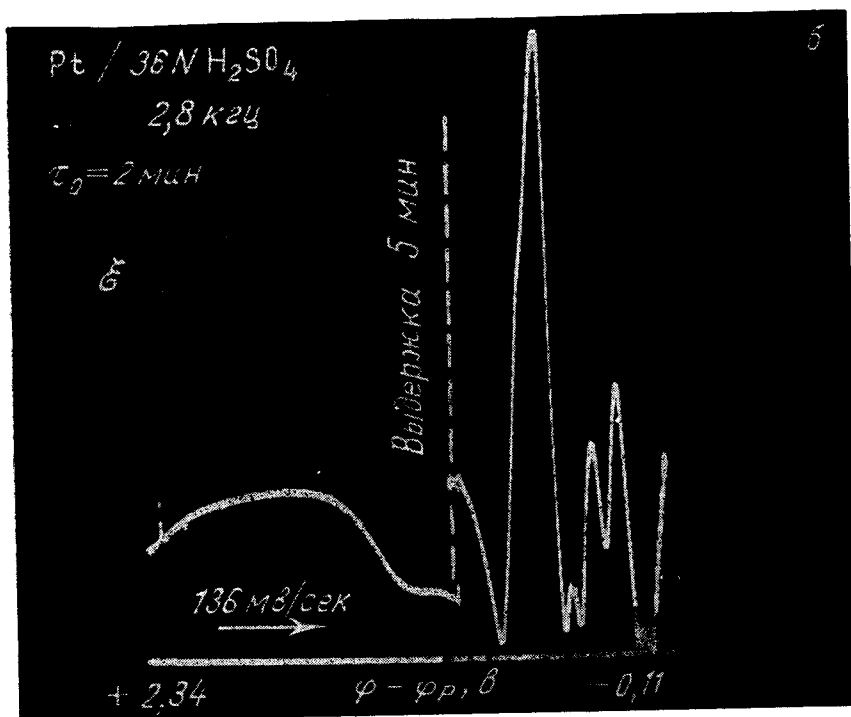
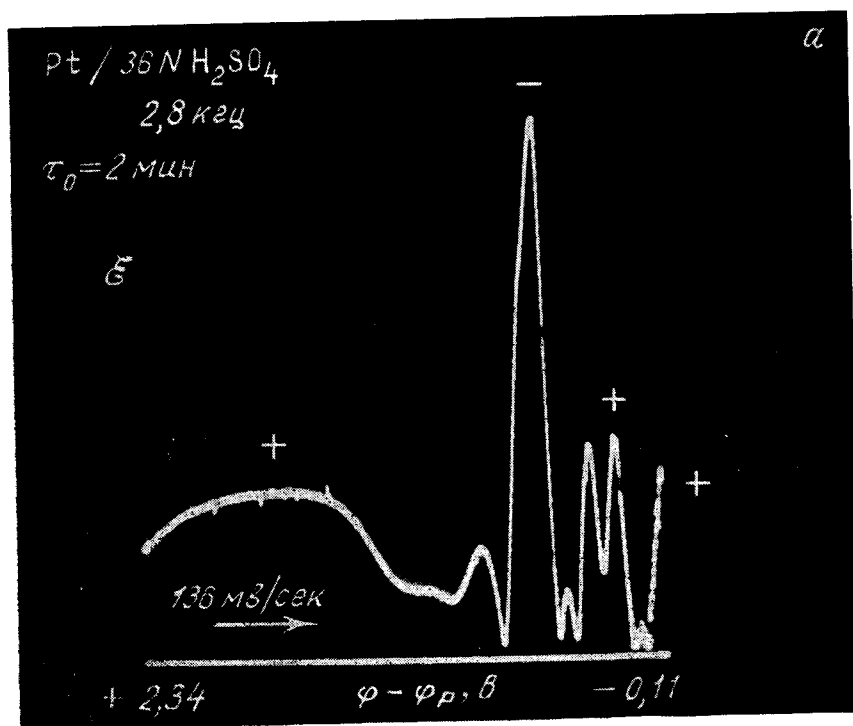


Рис. 8.9. Эстанс платины в 98%-ной серной кислоте

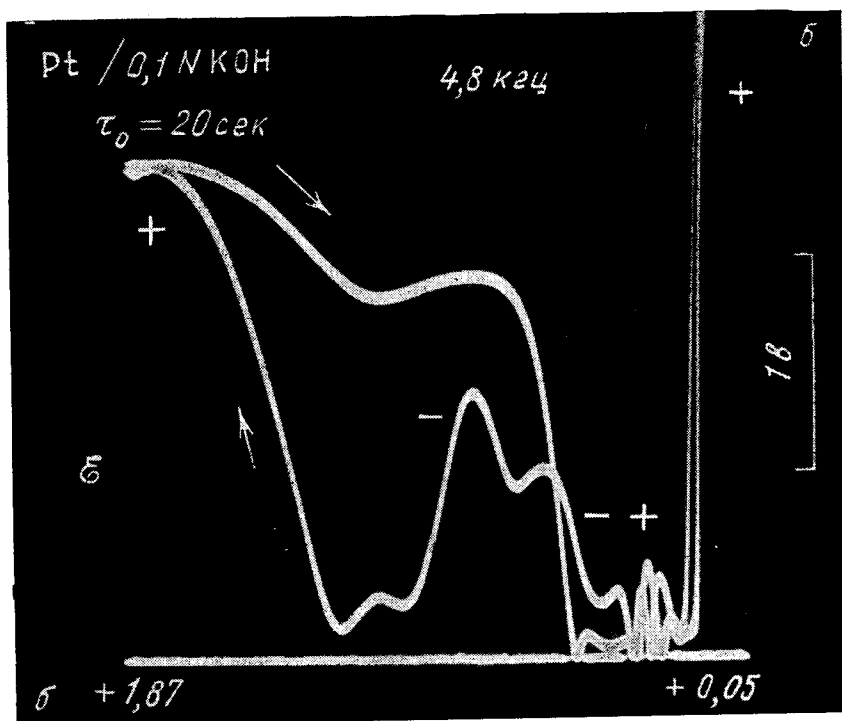
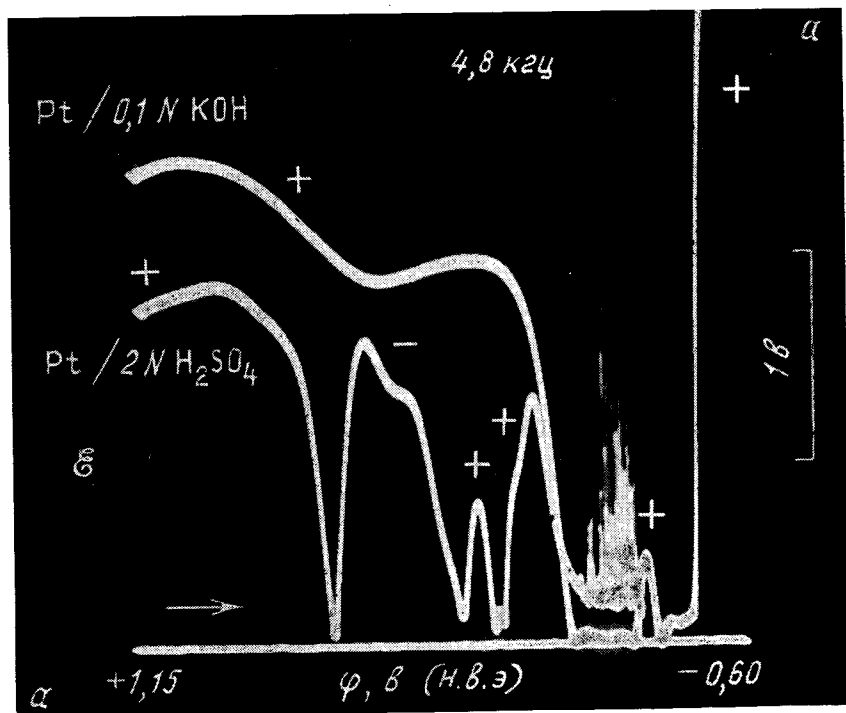


Рис. 8.10. Сравнение эстанса на платине в кислой (а) и щелочной (а, б) средах

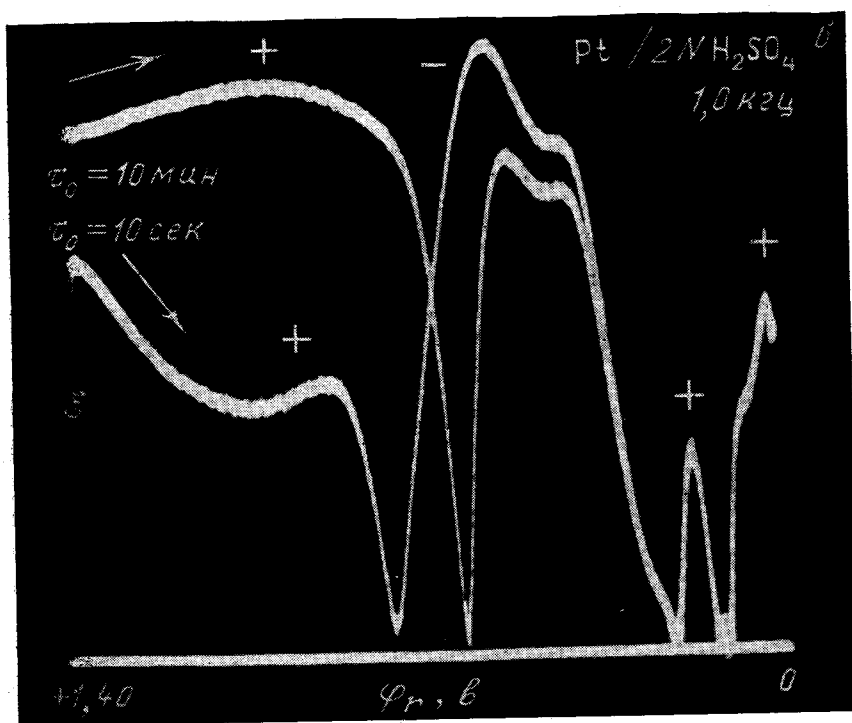
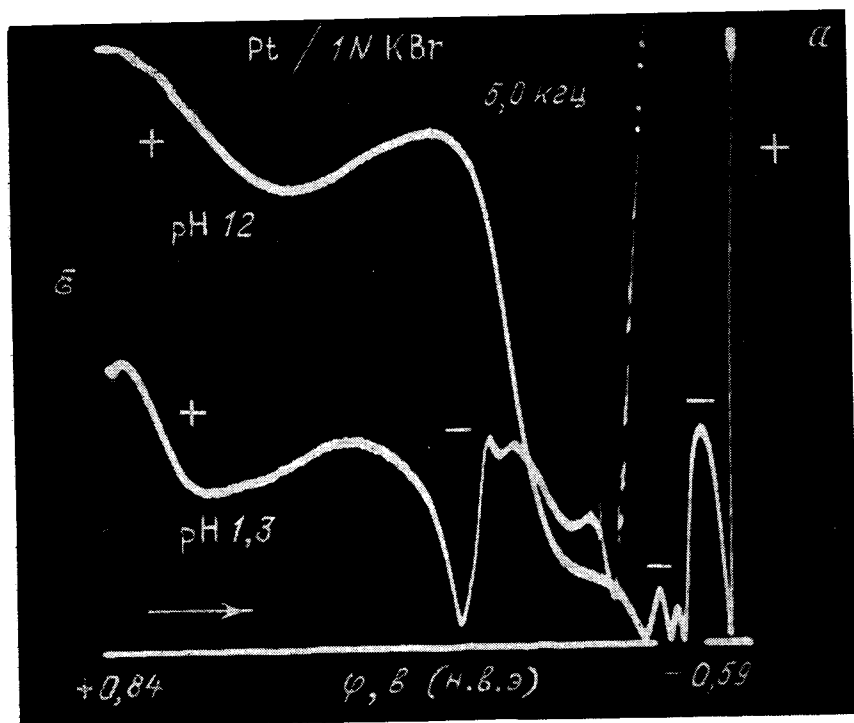


Рис. 8.11. Смещение кислородного нуля на платине при изменении pH (а) и времени окисления при начальном потенциале (б)

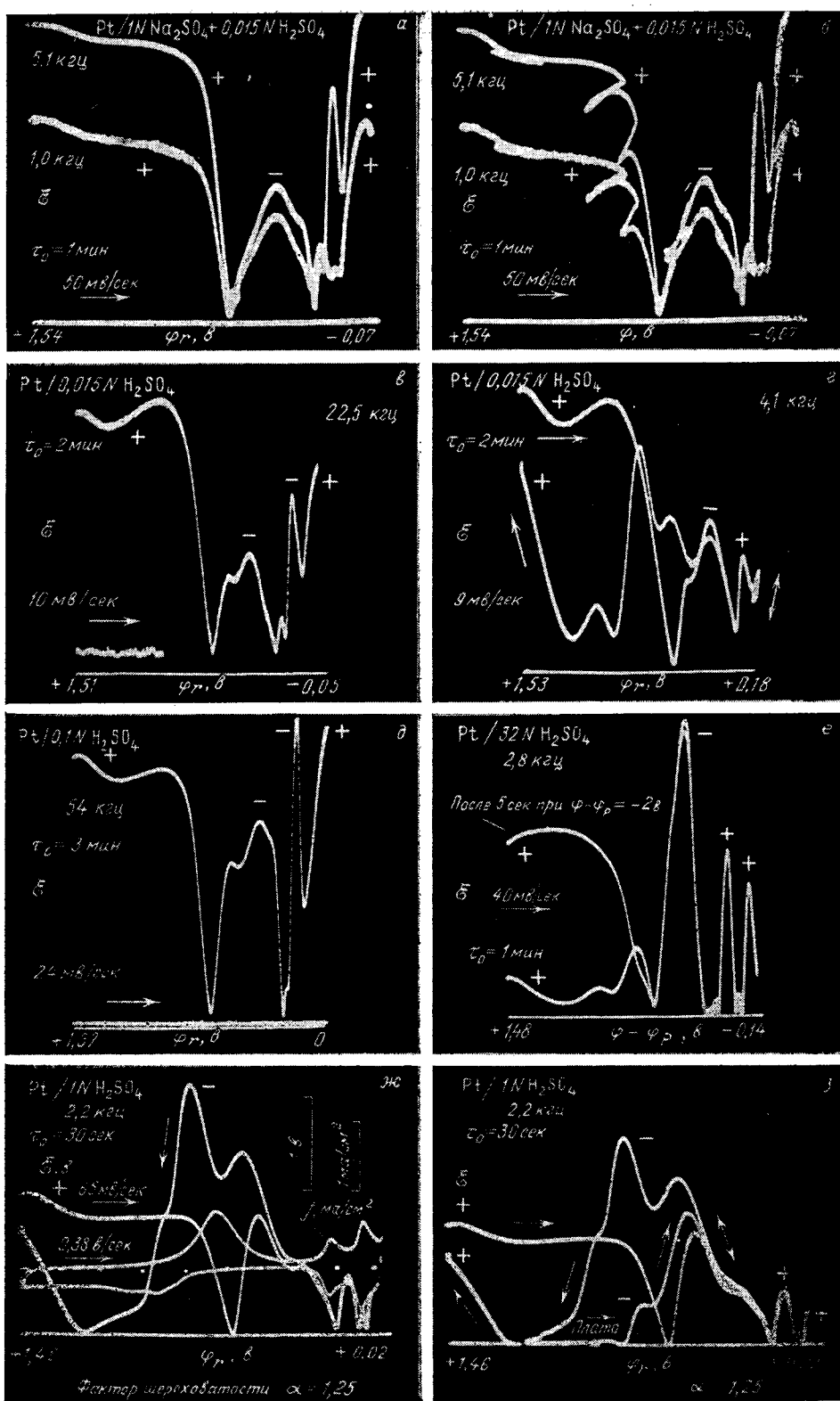


Рис. 8.12. Влияние частоты и pH на эстанс платины

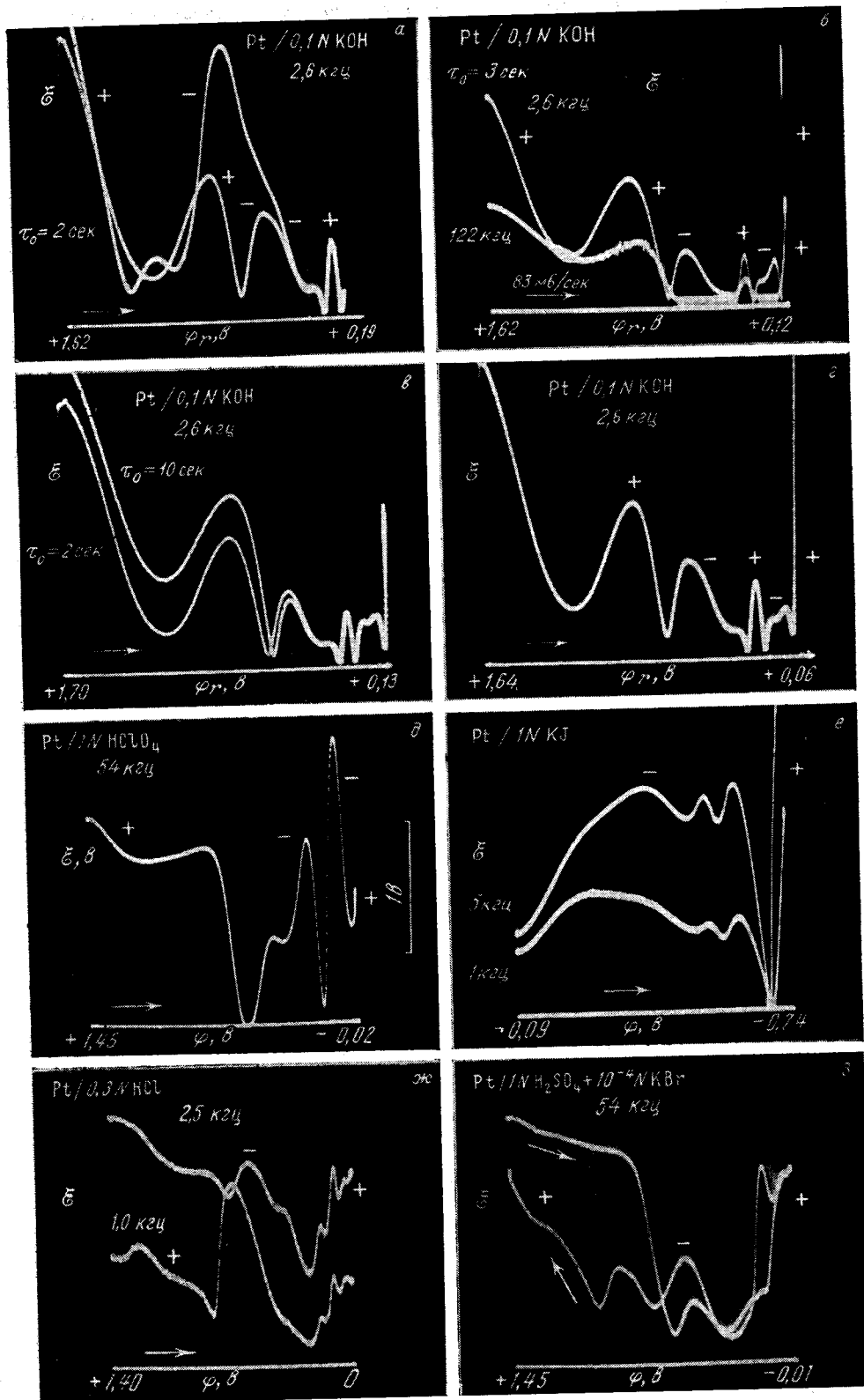


Рис. 8.13. Этанс платины в разных средах

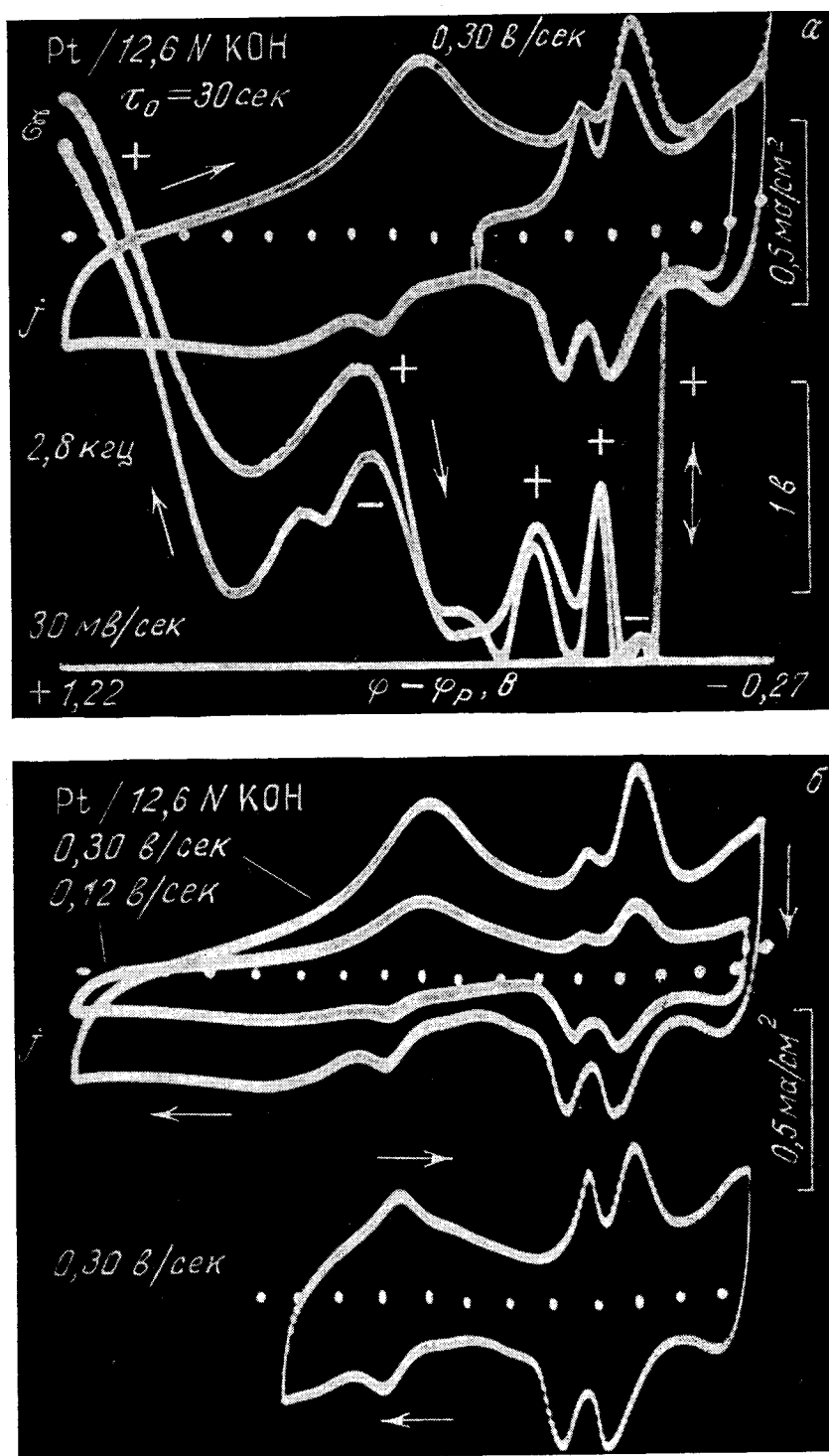
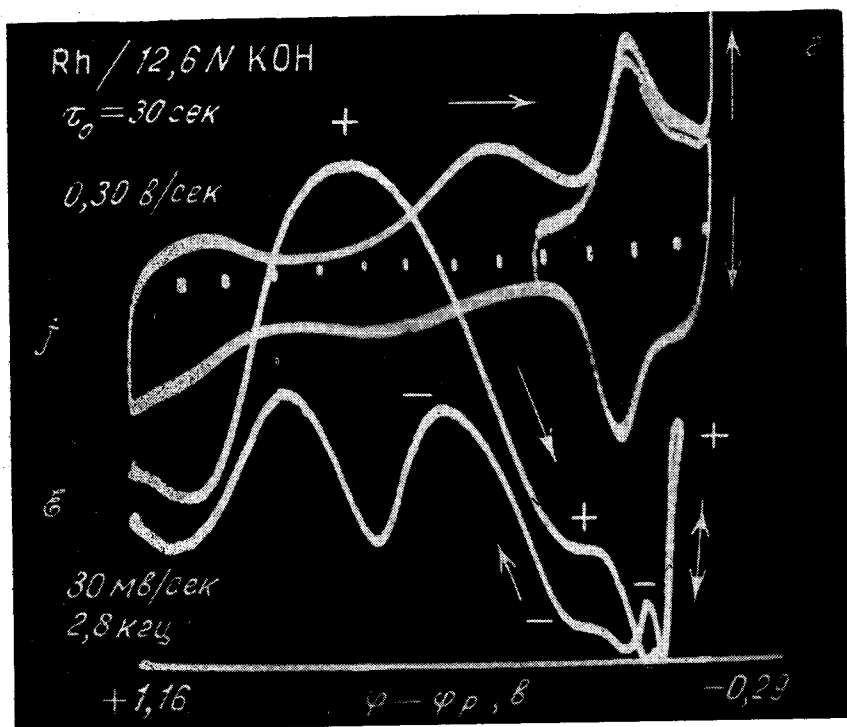
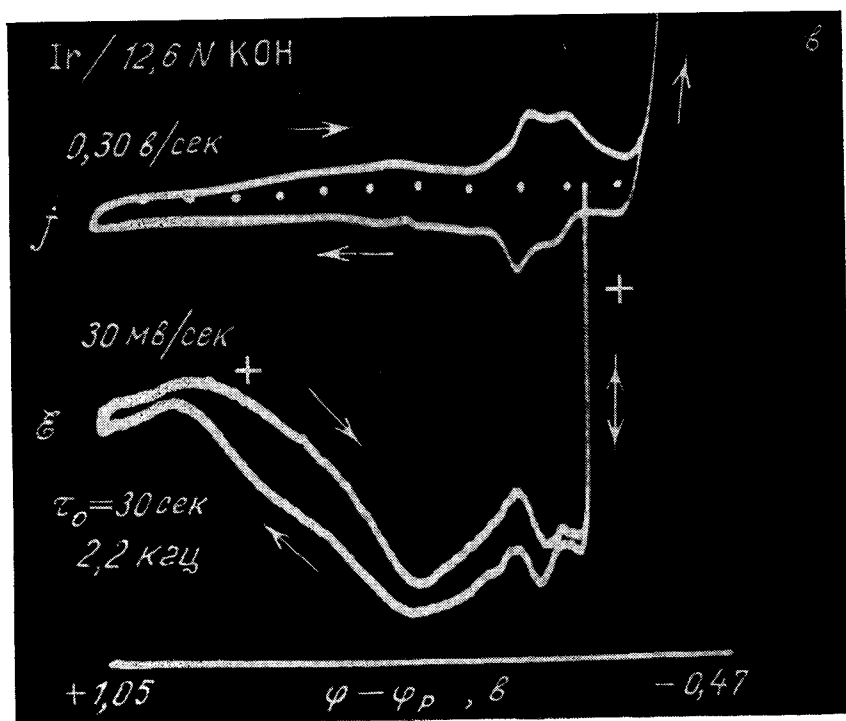


Рис. 8.14. Эффект катодного продления адсорбции водорода на платине (а, б), иридии (с) и родии (г)

Совмещены кривые $\delta - \varphi$ и $j - \varphi$; крутой подъем эстанса (справа) отсекает от цикла тока участок адсорбции водорода, не просматриваемый в кислых растворах из-за расхода тока на выделение H_2 .



Снижение концентрации H^+ приводит к тому, что эти детали появляются и на более низких частотах. Например, их хорошо видно в 0,1 N KOH на частоте 2,6 кГц (8.13, а) и в 0,015 N H_2SO_4 на частоте 4,1 кГц (рис. 8.12, з). Таким образом, убыль концентрации H^+ эквивалентна в данном случае росту частоты. Два нуля в кислородной области потенциалов указывают на то, что образование поверхностного окисла платины включает две последовательные необратимые стадии.

Природа аниона, входящего в состав электролита — в данном случае SO_4^{2-} — не существенна в описываемых явлениях. Замена серной кислоты хлорной кислотой (замена аниона SO_4^{2-} на анион ClO_4^-) не меняет вида осциллограмм эстанс—потенциал (рис. 8.6, 8.13, б). Таким образом, основные процессы, с которыми мы имеем здесь дело — это адсорбция водорода, кислорода и воды — каждая в определенной области потенциалов. Осциллограммы, полученные в средах с указанными анионами, наиболее близки друг другу в водородной и кислородной областях потенциалов. Сходство нарушается при введении в электролит анионов Cl^- , Br^- , I^- (рис. 8.11, а, 8.13, е — з). Их присутствие в межфазном слое изменяет процесс адсорбции водорода. Высокая поверхностная активность этих анионов, выражающаяся в их склонности адсорбироваться даже на отрицательно заряженной поверхности платины, известна [4].

Анионы SO_4^{2-} и ClO_4^- выбраны здесь с целью избежать подобных осложнений. В работе [220] было обнаружено разрушение аниона ClO_4^- (его восстановление) на платиновом электроде, протекающее, однако, в незначительных масштабах. Чтобы исключить влияние этого побочного процесса, продукты которого накапливаются на платине, скорость снятия осциллограмм эстанс—потенциал выбрана достаточно большой в тех случаях, когда изменение потенциала захватывает водородную область (рис. 8.13, б; 0,17 в/сек).

Снижение концентрации H^+ и рост частоты оказывают сходное действие также в области адсорбции водорода. Кривая эстанс—потенциал, полученная на 54 кГц в 0,1 N H_2SO_4 , близка к кривой, полученной на 5 кГц в 0,015 N $H_2SO_4 + 1$ N Na_2SO_4 (рис. 8.12, б и 8.12, в). Это обусловлено тем, что с уменьшением концентрации H^+ скорость установления равновесия $H^+ + e \rightleftharpoons H_{адс}$ уменьшается, и, следовательно, для некоторого заданного отклонения от равновесия необходима меньшая скорость изменения потенциала или меньшая частота.

§ 8.3. СТАДИИ АДОРБЦИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

Рассмотрим, каким образом форма кривых эстанс—потенциал, а также ее изменение с составом электролита и с частотой используются для определенных выводов о механизме адсорбции водорода, кислорода и воды на платиновых металлах. Ряд выводов опирается на чувствительность эстанса к присутствию различных сортов локально адсорбированных частиц на поверхности.

Идентификация адсорбированных частиц. Как следует из всей совокупности данных настоящей главы, изменение поверхностного натяжения платины с потенциалом обусловлено в основном локализованной адсорбцией. Влияние же электростатического заряжения двойного слоя мало. Для локализованной адсорбции характерны аномалии эстанса: немонотонная зависимость от потенциала; отличие от нуля и сохранение больших значений при потенциале нулевого полного заряда; увеличение наклона кривой \mathcal{E} — ϕ по сравнению с единицей, особенно в области десорбции; в некоторых случаях противоположный знак, как в кислородной области у ряда металлов.

На платине в зависимости от природы адсорбирующихся частиц реализуются различные типы влияния локализованной адсорбции на эстанс. Основные из них были рассмотрены в § 4.10 применительно к равновесным условиям. Отклонение от равновесия создает дополнительную градацию условий. Вклад по их вкладу в экстенсивную и интенсивную компоненты эстанса (глава 7). У платины в водных растворах серной кислоты и щелочей экстенсивная компонента принадлежит целиком водороду. Она выражает убыль поверхностного натяжения при поступлении одного атома водорода на поверхность. Вклад в интенсивную компоненту дают все частицы, причем величина его и, что выразительнее, знак зависят от природы частицы. Интенсивная компонента отражает влияние потенциала на состояние уже адсорбированных частиц. Она обусловлена либо непрерывной деформацией поверхностного соединения в электрическом поле (адсорбция H , O , H_2O), либо дискретным перемещением частиц (внутренний переход водорода).

Деформационная составляющая интенсивной компоненты пропорциональна количеству частиц на поверхности (§ 6.5). Поэтому спад интенсивной компоненты по абсолютной величине означает десорбцию частиц (например, вытеснение воды по мере катодного сдвига потенциала в начале водородной области), а подъем — адсорбцию (например, катодное продление адсорбции водорода). Вклад воды в эстанс отрицателен, и при заполнении, близком к монослойному, превосходит -1 в. За пределами области внутреннего перехода вклад водорода в интенсивную компоненту положителен. Вплоть до заполнения $1/2$ он мал — близок по порядку к $0,1$ в при экстраполяции к бесконечной частоте, на которой он максимален.

Вклад водорода в экстенсивную компоненту при заполнении $1/2$ достигает значения $0,7$ в и не зависит от частоты с точностью 10% в диапазоне $0-20$ кгц для $1 N H_2SO_4$. На низких частотах этого диапазона интенсивная компонента пренебрежимо мала, как это следует из оценки (7.4.8); на высоких частотах влияние интенсивной компоненты подавляется ее поворотом по фазе относительно экстенсивной компоненты. По этой причине на кривой $\varepsilon-f$ появляются участки независимости от частоты, тождественные вкладу водорода в поверхностное натяжение платины (рис. 8.2, 2, 3).

Внутренний переход водорода дает большой отрицательный вклад в интенсивную компоненту. Связанный с переходом пик эстанса превосходит по высоте -1 в (рис. 8.2, 7). При потенциалах перехода интенсивная компонента выражает различие вкладов двух состояний водорода в поверхностное натяжение. Она равна разности экстенсивных компонент двух процессов, замкнутых в поверхностном слое: десорбции водорода с одних мест и адсорбции его на других местах. Это объясняет аномально большую величину интенсивной компоненты перехода в условиях, когда рядом с областью перехода (катоднее и аноднее его) интенсивная компонента, обусловленная деформацией, меньше экстенсивной.

Связь между высотой пика интенсивной компоненты и величиной экстенсивной компоненты за пределами области пика подтверждается также сравнением эстанса платины, иридия и родия. На всех трех металлах величины экстенсивной компоненты (измеренные на достаточно низких частотах) как функции заполнения близки друг к другу. Близки также и высоты пиков (измеренные на достаточно высоких частотах). Что касается интенсивной компоненты за пределами пика, то на родии она в несколько раз меньше, чем на платине. Это указывает на отсутствие прямой связи между нею и пиком.

В условиях опытов рис. 6.4 отклонение от равновесия и выявление интенсивной компоненты происходит на родии и иридии при более низких частотах, чем на платине. При $2,4$ кгц пик интенсивной компоненты на родии ($\varphi_r = +0,1$ в) вырастает до высоты, близкой к максимальной, и сохраняет

ее при 54 кГц. В тех же условиях экстенсивную компоненту на родии удается наблюдать при 0,6 кГц; при этой частоте пика еще нет.

Инвариантность знака эстанса при локализации частиц. Определенной локализации адсорбированного атома водорода соответствует определенный знак дипольного момента, который не меняется в процессе заполнения, несмотря на изменение величины момента. Естественно, что таким же инвариантом является знак производной дипольного момента по упругой деформации. Эта производная совпадает с интенсивной компонентой эстанса (с точностью до пренебрежимо малого вклада электростатического двойного слоя, § 6.5). Вероятно, в большинстве случаев интенсивная компонента совпадает по знаку с концом диполя, обращенным наружу (от твердого тела к среде), а экстенсивная компонента положительна независимо от ориентации диполей (взаимное отталкивание диполей).

Вывод об инвариантности знака эстанса относится к той области потенциалов, где на поверхности локализован только один сорт адсорбированных частиц, находящихся в одном состоянии. В случае водорода это выполнено вблизи заполнения $\theta = 1/2$ (окрестность $+0,20$ в $1N$ H_2SO_4) и при $\theta > 1$. При $\theta < 1/2$, как показано далее, на поверхности одновременно локализованы и молекулы H_2O и атомы H , количества которых меняются с потенциалом противоположным образом. По-видимому, адсорбированная вода облегчает адсорбцию водорода. На это указывает отрицательный знак экстенсивной компоненты при $\theta < 1/4$: поступление атома H на поверхность увеличивает поверхностное натяжение, что может быть объяснено эффективным притяжением между диполями, образованными водой и водородом на поверхности платины. Этим взаимодействием может быть также объяснен первый максимум адсорбционной емкости водорода (при $+0,27$ в $1N$ H_2SO_4). По мере вытеснения воды и увеличения θ основным становится взаимодействие между самими атомами H . При этом ($1/4 < \theta < 1/2$) обе компоненты эстанса приобретают положительный знак, характерный для первой формы адсорбированного водорода (H_e). Такова причина прохождения экстенсивной компоненты через нуль при $+0,25$ в $1N$ H_2SO_4 .

С дальнейшим ростом заполнения при адсорбции водорода экстенсивная и интенсивная компоненты меняют знак дважды, выделяя этим три участка адсорбции: плюс, минус, плюс. Это мешает принять двухстадийную схему последовательной адсорбции водорода в два состояния: тогда получилось бы, что в одном из них интенсивная компонента не имеет фиксированного знака. Взаимной компенсацией вкладов двух состояний третий участок объяснить нельзя, так как на нем интенсивная компонента достигает аномально большой величины, в несколько раз превосходящей ее значения на предыдущих участках.

Таким образом, остается принять, что на первом и третьем участках водород адсорбируется на одних и тех же местах поверхности. Такой же вывод следует из рассмотрения экстенсивной компоненты, которая меняется аналогичным образом.

Замещение адсорбированных молекул воды атомами водорода. Метод эстанса дает несколько независимых указаний на то, что в серной кислоте адсорбция водорода на платине сопровождается удалением других локально адсорбированных частиц — молекул воды и электролита. Об этом в первую очередь свидетельствуют: 1) спад интенсивной компоненты и участки независимости эстанса от частоты в водородной области; 2) неизменность кривой эстанса в водородной области при переходе от разбавленных к концентрированным растворам кислоты.

В условиях слабой поверхностной активности аниона SO_4^{2-} высокая концентрация воды в разбавленных водных растворах H_2SO_4 способствует адсорбции монослоя воды на платине. До водородной области потенциалов и в

начале ее (в частности, при $\varphi_r = +0,3$ в, где $q = 0$) интенсивная компонента значительна — близка по модулю к 1 в, что характерно для монослоя.

В водородной области из-за медленности разряда H^+ рост частоты при заданном Δq сопровождается ростом $\Delta\varphi$. Например, переход от 2,9 к 25 кгц (рис. 8.2) увеличивает $\Delta\varphi$ на порядок при $+0,2 < \varphi_r < +0,3$ в. На начальной стадии адсорбции водорода наблюдается сильная зависимость эстанса от частоты (рис. 8.2, 4, 5; $+0,2 < \varphi_r < +0,4$ в). Она связана с деформацией слоя молекул воды.

Их вклад в эстанс может быть представлен в виде

$$\gamma_q = (A\Gamma + B\partial\Gamma/\partial\varphi) d\varphi/dq, \quad (8.3.1)$$

где Γ — поверхностная плотность воды; A и B — параметры, учитывающие соответственно деформацию адсорбированных молекул в поле и изменение натяжения в акте адсорбции. Пренебрегая в первом приближении величиной $\partial\Gamma/\partial\varphi$, составим разность γ_q для двух частот $f_2 > f_1$: $\gamma_{q_2} - \gamma_{q_1} = A\Gamma(\varphi_{q_2} - \varphi_{q_1})$, где, например, φ_{q_1} обозначает $d\varphi/dq$ на частоте f_1 .

За пределами водородной области емкость от частоты не зависит, и $\varphi_{q_2} - \varphi_{q_1} = 0$. Внутри водородной области с ростом частоты производная $d\varphi/dq$ увеличивается обратно пропорционально емкости адсорбции водорода. По мере углубления в эту область разность $|\varphi_{q_2} - \varphi_{q_1}|$ возрастает, тогда как Γ уменьшается в результате десорбции. Противоположное изменение этих множителей объясняет максимум разности $\gamma_{q_2} - \gamma_{q_1}$, который увеличивается с частотой. Его можно отделить от склона низкочастотной кривой. Это дает для потенциала максимума значение $\varphi_r = +0,27$ в, что близко к потенциалу первого максимума емкости (рис. 1.6, а).

Если бы, однако, максимум эстанса был бы связан с разрядом H^+ , то рост частоты должен был бы, наоборот, снизить его из-за медленности разряда. Отсюда ясно, что хотя эстанс и емкость проходят через максимум одновременно, они тем не менее описывают разные процессы: десорбцию воды (эстанс) и адсорбцию водорода (емкость). Совпадение потенциалов — результат того, что оба процесса связаны друг с другом. Располагаясь вместо воды на поверхностных атомах платины, водород насыщает их связи. На начальной стадии адсорбции водорода его атомы взаимодействуют с адсорбированными молекулами воды, образуя поверхностное соединение, которое по свойствам отличается от монослоев воды и водорода. Адсорбция воды, сочетающаяся в концентрированных растворах H_2SO_4 с адсорбцией кислоты, влияет на энергетические характеристики первой стадии адсорбции водорода.

Конец десорбции воды приходится на участок независимости эстанса от частоты (рис. 8.2, 2), центр которого совпадает с максимумом низкочастотной кривой при $\varphi_r = \varphi_m = +0,20$ в. Существенно, что кривые $\xi - \varphi$, полученные на разных частотах, повторяют друг друга на интервале определенной протяженности. Таким образом, исключен вариант случайного пересечения кривых в одной точке, который можно было бы приписать прохождению поля в адсорбированном слое через нуль без каких-либо изменений в структуре слоя. В последнем случае на равных удалениях от точки пересечения приращения эстанса должны быть одинаковы. Здесь же (рис. 8.2) по одну сторону от точки встречи кривых расположен участок слияния этих кривых протяженностью 40 мв с расхождением между ними не более 0,05 в, а по другую сторону от точки встречи на таком же расстоянии 40 мв кривые расходятся более, чем на 1 в (учтено изменение фазы эстанса).

Малость интенсивной компоненты при $\varphi_r = \varphi_m$ непосредственно следует из высокочастотных кривых $\xi - \varphi$, которые проходят в этой точке через глубокий минимум, предшествующий пику эстанса (рис. 8.7, 8.12). Вблизи $\varphi_r = 0$ расположен второй участок независимости от частоты (рис. 8.2, 3).

Слабое расхождение кривых на этом участке обусловлено интенсивной компонентой, которая увеличивается с ростом заполнения.

Стехиометрия заполнения и границы стадий. При $\varphi_r = \varphi_m$ начинается вторая стадия адсорбции водорода. Соответствующий ей пик эстанса отделен от спада, соответствующего десорбции воды. На участках спада и пика эстанса отрицателен, т. е. вклады десорбции воды и второй стадии адсорбции водорода в интенсивную компоненту имеют одинаковые знаки и не могут компенсировать друг друга. Поэтому прохождение эстанса через нуль в минимуме между спадом и пиком (на высоких частотах) означает, что оба процесса не перекрываются по оси потенциалов и, следовательно, независимы друг от друга. Совпадение конца одного из них и начала другого с одной и той же точкой φ_m указывает на то, что в этой точке достигается некоторое предельное состояние поверхности.

Следующая простая схема объясняет это и другие наблюдаемые явления. Существуют три стадии адсорбции водорода, связанные со стехиометрией заполнения (рис. 1.15). Связь усиливается с увеличением отталкивательного взаимодействия между адатомами Н (с увеличением производной энергии адсорбции по заполнению). Она сильнее у платины и иридия и слабее у родия. При φ_m достигается относительное заполнение $\theta \approx 1/2$; адатомы Н расположены в среднем на каждом втором поверхностном атоме Pt. Из-за взаимного отталкивания адатомов вероятность их расположения на соседних атомах платины при $\theta = 1/2$ мала.

На второй стадии адсорбции атомы Н проникают в глубь поверхностного слоя платины, по одному на ячейку гранецентрированной решетки. Предельное заполнение подповерхностного слоя добавляет $1/2$ к суммарному заполнению. На третьей стадии возобновляется адсорбция водорода на внешней стороне поверхности. Покрываются атомами водорода остальные атомы платины, что связано с наибольшей затратой энергии из-за возрастающего отталкивания. На этой стадии θ увеличивается еще на $1/2$, достигая суммарного значения $3/2$. Конец десорбции воды к началу второй стадии может быть объяснен тем, что в данных условиях молекула H_2O связана с двумя соседними атомами Pt, один из которых при $\theta = 1/2$ должен быть занят адатомом Н. Вода десорбируется двумя путями: непосредственно и за счет ее электровосстановления — отщепляется группа OH^- , а на поверхности остается атом Н.

Полнота перекрытия двух процессов адсорбции водорода. Переход $\text{H}_e \rightleftharpoons \text{H}_m$ возможен лишь при наличии вакансий одновременно в обоих слоях адсорбированных атомов (внешнем и внутреннем). Поэтому эффект перехода, выраженный пиком эстанса (рис. 8.2, 7), указывает на перекрытие процессов адсорбции $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_e$ и $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_m$ вдоль оси потенциалов.

Эффект перехода максимален при оптимальном перекрытии, приближенным критерием которого является максимум произведения $a = \theta_1\theta_2 (1 - \theta_1) (1 - \theta_2)$, где θ_1 и θ_2 — заполнения каждого из двух слоев. Отсюда ясно, что если бы процессы адсорбции в два состояния перекрывались только частично, т. е. начало второго процесса накладывалось бы на конец первого, то интенсивность перехода должна была бы достигнуть максимума между двумя максимумами емкости адсорбции. В действительности же пик эстанса, выражающий эффект перехода, точно совпадает с максимумом емкости второго состояния (H_m). Точность совпадения 5 мВ при расстоянии между двумя максимумами емкости 140 мВ.

На полное перекрытие указывает также точное совпадение потенциалов пика на предельно высоких частотах (эффект внутреннего перехода) и на предельно низких частотах, когда пик мал и представляет собой отрицательный участок впадины, зеркально отраженный на верхнюю полуплоскость (эффект прерыва адсорбции). Приведенная выше модель трех стадий позволяет дать

также количественное объяснение явлениям, наблюдаемым с помощью метода эстанса при адсорбции водорода (§§ 8.8—8.11).

Внешний и внутренний адатомы водорода. То, что на первой и третьей стадиях (H_e) водород адсорбируется на внешней стороне поверхности платины, а на второй стадии (H_m) — внутри поверхностного слоя, вытекает из ряда фактов. Приведем некоторые из них.

1. Вытеснение воды с поверхности происходит на первой стадии.

2. В соответствии с количествами вакансий во внешнем и внутреннем слоях количество водорода H_e (первая и третья стадии) приблизительно вдвое больше количества водорода H_m (вторая стадия), что непосредственно следует из кривых ток—потенциал, полученных в растворах щелочи (рис. 8.14).

3. Положительность интенсивной компоненты на первой и третьей стадиях в сочетании с уменьшением энергии адсорбции при упругой деформации указывает на ориентацию поверхностного диполя положительным концом наружу (к электролиту); свойство водорода образовывать положительный конец диполя известно.

4. При одинаковых средних заполнениях взаимное отталкивание у атомов H_e на порядок выше, чем у атомов H_m , что следует из сравнения экстенсивной компоненты на берегах впадины низкочастотного эстанса и на дне ее (центр впадины, пик эстанса и второй максимум емкости, совпадающие по потенциалу, соответствуют заполнению каждого из слоев H_e и H_m наполовину, причем для слоя H_e это заполнение сохраняется и на берегах впадины); это ассоциируется с экранировкой атома H_m окружающими его атомами Pt.

Взаимное отталкивание адатомов водорода. Рост силы отталкивания с заполнением удается наблюдать непосредственно: это участки подъема эстанса до и после впадины на низкочастотной кривой \mathcal{E} — φ . Измеряемый здесь отрицательный вклад адатома H в поверхностное натяжение платины оказывается на порядок выше, чем при диполь-дипольном взаимодействии. Это указывает на то, что он обусловлен ослаблением металлической связи в поверхностном слое платины.

Внедрение посторонних атомов (кроме H_m) в этот слой усиливает отталкивание, что выражается в подъеме всей водородной ветви эстанса и в уменьшении впадины. Извлечение посторонних частиц путем периодической перестройки поверхностного слоя при чередовании его электроокисления и электровосстановления (активация в среде, не содержащей примесей) устраняет этот эффект.

Независимость эстанса водородной области от концентрации кислоты. Водный раствор 1 N H_2SO_4 содержит гидратированные ионы H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} и свободные молекулы воды (при 20° С степень диссоциации кислоты по первой ступени равна 1, по второй 0,025). По мере увеличения концентрации содержание свободной воды уменьшается до нуля и образуются бедные водой гидраты, например, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (17,4 N H_2SO_4) и $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (30,6 N H_2SO_4). Если на платине при определенных потенциалах локально адсорбированы молекулы воды и кислоты, то изменение концентрации H_2SO_4 от 1 до 36 N должно повлиять на форму соответствующих участков кривой эстанс—потенциал.

Действительно, переход от 1 к 15 N H_2SO_4 сильно деформирует кривую в области между барьером при $\varphi_r = \varphi_{01} = +0,8$ в и максимумом на участке независимости от частоты при $\varphi_r = \varphi_m = +0,2$ в (потенциалы указаны для 1 N H_2SO_4). На краях этой области эстанс значительно снижается, что указывает на десорбцию воды, а в центре (при +0,46 в для 15 N H_2SO_4) вырастает максимум (рис. 8.8, а), указывающий на возрастающую с концентрацией локали-

зованную адсорбцию кислоты. Потенциалы барьера (ϕ_{01}) и максимума (ϕ_m) на границах области несколько смещаются: от $+0,81$ и $+0,20$ в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ к $+0,92$ и $+0,13$ в $15\text{ N H}_2\text{SO}_4$. Их абсолютные высоты, однако, при этом не меняются. Отношение высот барьера и максимума близко к $4:1$. Дальнейшее увеличение концентрации до 32 N не вносит больших перемен в форму кривой (рис. 8.8, б). Основные ее детали воспроизводятся также в $36\text{ N H}_2\text{SO}_4$ (рис. 8.9).

При разбавлении кислоты от 1 до $0,01\text{ N}$ форма кривой $\mathcal{E}-\phi$ в рассмотренной промежуточной области сохраняется (рис. 8.12). В кислородной области при одинаковых времени выдержки t_0 и потенциале ϕ_r эстанс убывает при переходе от разбавленных к концентрированным растворам кислоты, что связано с уменьшением заполнения поверхности платины кислородом (§ 6.5).

Приведенные результаты показывают, что в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ при $+0,8 > \phi_r > +0,2$ в на платине локально адсорбированы вода и кислота, причем вода является основным из этих двух компонентов межфазного слоя в интервале $+0,4 > \phi_r > +0,2$ в, где начинается адсорбция водорода и где значительна зависимость эстанса от частоты. Сам участок независимости эстанса от частоты и расположенный катоднее него отрезок области адсорбции водорода ($\phi_r = +0,20$ в для $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$) не меняются при увеличении концентрации кислоты от 1 до 32 N . В условиях, близких к равновесным, остаются без изменения впадина эстанса и пик на дне ее (рис. 2.2, а, 8.8, а, б); эти условия выполнены на низких частотах, верхний предел которых возрастает с увеличением концентрации кислоты вследствие роста тока обмена.

Количества локализованных молекул воды и кислоты должны были бы сильно измениться при переходе от 1 к $32\text{ N H}_2\text{SO}_4$, что отразилось бы на вкладе локализованного тут же водорода в поверхностное натяжение. Такое влияние наблюдается только анодное ϕ_m . Катодное ϕ_m его нет. Отсюда следует вывод, что при $\phi_r < \phi_m$ на платине нет локально адсорбированных воды и кислоты. Он согласуется с выводом, сделанным выше на основе спада интенсивной компоненты и независимости эстанса от частоты.

В связи со смещением области адсорбции водорода к более отрицательным потенциалам при увеличении концентрации кислоты, идентификация деталей на кривых $\mathcal{E}-\phi$ проводилась путем сопоставления этих кривых с кривыми $j-\phi$ (рис. 1.6, а). В интервале концентраций $1-32\text{ N H}_2\text{SO}_4$ пик эстанса совпадает по потенциалу с максимумом емкости, который заключен между близкими друг к другу максимумами катодного и анодного тока.

Тепловые эффекты. В водородной области на низких частотах в растворах $1-5$ и $15-32\text{ N H}_2\text{SO}_4$ наблюдается соответственно 3 и 5 четких нулей эстанса (рис. 2.2, 8.8, 8.11, б). Отсюда следует, что протекающие здесь адсорбционные процессы практически не сопровождаются выделением тепла на электроде (§ 10.7).

Сравнение эстанса в кислой и щелочной средах. В водных растворах щелочей (NaOH и KOH) умеренных и высоких концентраций кривая эстанс—потенциал сохраняет приблизительно ту же форму, что и в растворах серной кислоты на низких частотах (рис. 8.13, а—г). В кислородной области те же признаки двух стадий окисления: барьер и два нуля. В водородной области хорошо выражены впадина эстанса с пиком на дне и ее берега — максимум эстанса с анодной стороны и крутой подъем с катодной стороны. Выше 2 кгц оба берега от частоты не зависят. Принципиальное отличие от случая кислоты состоит в том, что эта независимость сохраняется до частот выше 100 кгц , причем на кривой остается впадина и пик из нее не вырастает (рис. 8.13).

Отсюда видно, что в щелочи независимость эстанса от частоты имеет иное происхождение. Из-за снижения скорости разряда H^+ с ростом pH (уменьшается ток обмена) частоты порядка 1 кгц в 1 N KOH соответствуют часто-

там порядка 100 $\kappa\text{г}$ в 1 N H_2SO_4 . При наличии медленного процесса (разряд H^+) эстанс не зависит от частоты в двух крайних случаях: на частотах малых и больших по сравнению с константой скорости процесса. При частоте 2 $\kappa\text{г}$ в кислоте реализуется первый случай, в щелочи — второй.

Интенсивная компонента эстанса в щелочи. При 2 $\kappa\text{г}$ в кислоте берега впадины представляют собой экстенсивную компоненту эстанса, а в щелочи — интенсивную. Замечательно, однако, то, что, имея различное физическое происхождение, экстенсивная и интенсивная компоненты при адсорбции водорода меняются одинаковым образом и имеют одинаковые знаки: плюс на первой и третьей стадиях (H_e) и минус на второй стадии (H_m). Далее (§ 8.7) показано, что экстенсивная компонента, представленная в электрон-вольтах, равна убыли энергии адсорбции при упругом растяжении ($-\delta G/\delta \theta$). Интенсивная компонента равна приращению поверхностного дипольного скачка потенциала при упругом растяжении ($\delta \phi/\delta \theta$). Положительность обеих компонент эстанса при адсорбции H_e означает, что растяжение облегчает соединение H с Pt , освобождая часть энергии ($\text{Ext } \gamma_q > 0$) и уменьшает плечо диполя $\text{H}^+ - \text{Pt}^-$ ($\text{Int } \gamma_q > 0$). Оба явления коррелируют друг с другом: упрочнение связи сближает атомы H и Pt . Обе компоненты увеличиваются с ростом заполнения H_e : растяжение более заметно при тесном расположении атомов H .

В щелочи впадина эстанса выражает два явления: 1) перерыв адсорбции H_e ; 2) внутренний переход $\text{H}_e \rightleftharpoons \text{H}_m$. Первое явление задерживает рост положительного эстанса, обусловленный ростом заполнения H_e . Второе добавляет к участку задержки отрицательный вклад перехода. Образующийся при этом минимум опускается ниже нулевой линии (сумма становится отрицательной). Поскольку регистрируется абсолютная величина эстанса, то отрицательный участок кривой перебрасывается вверх, давая максимум на дне впадины (рис. 8.13, 8.14).

Из данных эстанса, таким образом, следует, что адсорбция водорода на платине протекает в кислых и щелочных растворах по одному и тому же механизму. Наряду с качественным сходством налицо некоторые количественные различия между кривыми $\mathcal{E}-\phi$ в кислоте и щелочи. В щелочи в водородной области потенциалов интенсивная компонента более положительна, чем в кислоте: больше положительный вклад H_e и меньше отрицательный вклад перехода $\text{H}_m \rightleftharpoons \text{H}_e$. На кривых $\mathcal{E}-\phi$ это выражается в том, что в кислоте по сравнению со щелочью пик интенсивной компоненты ($\phi_r = \phi_p$) значительно выше, анодный берег впадины ниже, а катодный берег менее крутой. Эти различия не имеют прямого отношения к механизму адсорбции водорода. Они возникают из-за того, что в кислоте и щелочи различны состояния поверхности (влияние поля: сдвиг шкалы ϕ_r достигает 0,8 ϵ).

Катодное продление области адсорбции водорода. Как и в кислоте, в щелочи впадина эстанса совпадает по потенциалу с наибольшим максимумом емкости адсорбции водорода и соответственно с максимумом на кривой ток—потенциал. На платине в концентрированном водном растворе щелочи (12,6 N KOH) процесс адсорбции водорода удается проследить на протяжении еще 0,2 ϵ после окончания второй стадии адсорбции, связанной со впадиной эстанса, т. е. на 0,2 ϵ дальше, чем в 1 N H_2SO_4 . На рис. 8.14 кривые эстанс—потенциал платины, иридия и родия совмещены с циклическими кривыми ток—потенциал, которые выражают расход электричества на адсорбцию водорода (справа) и кислорода (слева).

На рис. 8.14, а показан также дополнительный цикл тока, укладывающийся внутри водородной области. Поскольку катодные границы большого и малого циклов различны, то циклы подвержены побочному процессу выделения водорода в разной степени. Совпадение их анодных ветвей доказывает, что по площади ни один из них не искажен фарадеевским током. Точ-

ки на рис. 8.14 — стационарные значения тока. Крутой подъем тока выделения H_2 получен последней разверткой после повторения циклов. На емкостной характер тока в цикле указывают также излом цикла после обращения хода потенциала и следующий за изломом вертикальный скачок.

Отрицательнее двух максимумов на катодной ветви тока расположен перегиб, указывающий на замедление третьей стадии адсорбции водорода. От остальной части цикла третью стадию отсекает крутой подъем эстанса. Площадь этого участка цикла относится к площади всего цикла в водородной области приблизительно как 1 : 3, что соответствует дополнительной адсорбции половины монослоя водорода (заполнение $3/2$).

Совпадение вершины барьера с анодной границей обратимости. В отличие от рассмотренных выше потенциодинамических кривых ток—потенциал, всегда образующих гистерезис при изменении направления развертки, у кривых эстанс—потенциал прямой и обратный ход накладываются друг на друга в области, где система обратима. Таким путем легко определить границы этой области.

На платине и родии в растворах серной кислоты и щелочей анодная граница области обратимости точно совпадает с вершиной барьера (+ 0,81 в для 1 N H_2SO_4 , рис. 8.1, 4). Из этого следует, что барьер эстанса соответствует потенциальному барьеру первой стадии окисления поверхности.

Осциллограммы \mathcal{E} — φ позволяют представить этот процесс как продавливание атомов кислорода через плоскую решетку наружных атомов платины (либо атомов, адсорбированных на поверхности ранее). Расклинивание этой решетки воспринимается как уменьшение поверхностного натяжения. Максимум расклинивания (вершина барьера) отвечает моменту прохождения атома кислорода через наиболее узкое свободное сечение решетки. После этого процесс становится необратимым из-за того, что, углубляясь в поверхностный слой платины, атом кислорода выходит из той зоны пространственного заряда, на которую распространяется влияние переменного потенциала электрода. Вернуться в нее атом кислорода может благодаря тепловому движению. Последнее позволяет при медленном отрицательном смещении потенциала частично восстановить анодный фронт барьера.

Начало гистерезиса. Анодная граница обратимости проявляется как начало образования петли гистерезиса на кривой \mathcal{E} — φ и выражена с точностью 10 мв. А именно, при изменении потенциала вплоть до вершины барьера (φ_0) и обратно луч описывает кривую без гистерезиса, причем наклон кривой в вершине равен нулю. Стоит, однако, перевалить за вершину хотя бы на 10 мв, как возникает петля. Это явление не зависит от скорости изменения потенциала в пределах от 0,01 до 1 в/сек.

Если бы барьер представлял собой эффект, усредненный по разным участкам поверхности, т. е. был бы суммой барьеров, сдвинутых друг относительно друга вдоль оси потенциалов, то граница обратимости должна была бы находиться на склоне суммарного барьера. Совпадение границы с вершиной показывает, что барьер относится к одной кристаллографической грани платины. На длительно активированной платине других барьеров нет, откуда следует, что поверхность однородна в отношении первой стадии окисления и образована одной кристаллографической гранью платины (по-видимому, 100).

На образцах гладкой платины (с фактором шероховатости менее 2), не подвергавшихся ранее электроактивации, первые кривые \mathcal{E} — φ получаютс^я с двумя^{*} раздельными одинаковыми по высоте барьерами, вершины которых расположены при +0,81 и +0,89 в (φ_r , 1 N H_2SO_4). Электроактивация (чередование окисления и восстановления путем повторения разверток потенциала) содействует установлению энергетически наиболее выгодной геометрии поверхности. При электроактивации в серной кислоте первый

барьер, не сдвигаясь, значительно увеличивается по высоте и сливается со вторым, от которого остается перегиб на анодном фронте первого барьера. При длительной электроактивации в серной кислоте перегиб исчезает. Однако в концентрированных растворах щелочей оба барьера сохраняются.

Плато эстанса между двумя стадиями окисления. Если на низкой частоте (менее 5 кГц) после первой стадии окисления при φ_{01} потенциал не доведен до второй стадии окисления при φ_{02} , то изменение его между значениями φ_{01} и φ_{02} в обоих направлениях дает участок кривой $\mathcal{E}-\varphi$, близкий к нулевой линии. Значения эстанса на нем не превосходят 0,1 в. Протяженность этого участка, равная $\varphi_{02}-\varphi_{01}$, составляет 0,3 в для платины и родия. В данной области состояние системы близко к обратимому. Малость значений эстанса показывает, что заряд электростатической ионной оболочки двойного слоя вдоль такого плато не меняется и близок к нулю (в противном случае изменение его вклада в эстанс было бы соизмеримо с $\varphi_{02}-\varphi_{01} = 0,3$ в). По-видимому, изменение потенциала вдоль плато происходит за счет изменения индуцированного дипольного момента в слое поверхностного соединения, а также за счет образования диполей при адсорбции кислорода.

По достижении некоторой критической напряженности поля этот слой разрушается и наступает вторая стадия окисления. Она сопровождается образованием соединения с собственным дипольным моментом, который обуславливает аномально положительность эстанса при $\varphi_r > \varphi_{02}$. Большая длина и низкий уровень плато эстанса означают, что первая стадия окисления гасит изменение поверхностного натяжения на всех участках поверхности. Это еще раз показывает, что ступени окисления при φ_{01} и φ_{02} достигаются последовательно на одном и том же участке поверхности. Они не могут быть связаны с существованием двух сортов участков, которые вступали бы в реакцию при разных потенциалах.

Катодная граница обратимости. При попадании потенциала в область $\varphi_r < +0,1$ в обратная осциллограмма $\mathcal{E}-\varphi$ несколько отличается от прямой: 1) на участке впадины и пика эстанс становится более положительным; 2) уменьшается высота барьера при φ_{01} (рис. 8.4). Форма впадины восстанавливается после возврата φ_r к значению φ_m (максимум на левом берегу впадины). Для реставрации барьера этого недостаточно — необходимо провести первую стадию окисления.

Причина описанных явлений заключается, по-видимому, в следующем. По мере приближения к $\varphi_r = 0$ на дефектах поверхностного слоя платины необратимо образуется новая форма адсорбированного водорода. В местах ее локализации возникают микропустоты и разрыхляется поверхность. При потенциале φ_m она окисляется, но пустоты остаются и снижают барьер: для расклинивания менее плотного слоя атомов требуется меньшая сила.

В указанных условиях на анодной кривой ток—потенциал при φ_m действительно возникает небольшой дополнительный максимум, расположенный между двумя основными максимумами. Он был обнаружен ранее Виллом [217]. Его нет на катодной кривой и поэтому он не может быть связан с обратимой адсорбцией H. Количество водорода в указанном состоянии на два порядка меньше, чем в состоянии обратимо адсорбированных атомов.

§ 8.4. КОМПОНЕНТЫ ЭСТАНСА

ПРИ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА В ДВА СОСТОЯНИЯ

Поверхностная плотность водорода α складывается из плотностей α_1 и α_2 , соответствующих двум состояниям адсорбированного водорода (H_m и H_c):

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (8.4.1)$$

В неравновесных условиях, когда медленной стадией адсорбции является разряд ионов H^+ , состояние поверхности электрода определяется двумя пе-

ременными, α и φ . Функция $\gamma = \gamma(\alpha, \varphi)$ может быть представлена в виде:

$$\gamma = \gamma(\alpha_1, \alpha_2, \varphi), \quad (8.4.2)$$

где $\alpha_1 = \alpha_1(\alpha, \varphi)$; $\alpha_2 = \alpha_2(\alpha, \varphi)$. Дифференцируя (8.4.2), находим эстанс

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2, \varphi} \frac{d\alpha_1}{dq} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_2} \right)_{\alpha_1, \varphi} \frac{d\alpha_2}{dq} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{d\varphi}{dq}. \quad (8.4.3)$$

Производные $\partial \gamma / \partial \alpha_1$ и $\partial \gamma / \partial \alpha_2$ означают вклады каждого из двух состояний водорода в поверхностное натяжение. В дальнейшем, при дифференцировании γ по α_1 и α_2 , мы будем считать постоянными два из трех параметров $\alpha_1, \alpha_2, \varphi$. Подставим выражения

$$\frac{d\alpha_1}{dq} = \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \alpha} \right)_{\varphi} \frac{d\alpha}{dq} + \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \varphi} \right)_{\alpha} \frac{d\varphi}{dq}, \quad (8.4.4)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dq} = \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \alpha} \right)_{\varphi} \frac{d\alpha}{dq} + \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \varphi} \right)_{\alpha} \frac{d\varphi}{dq} \quad (8.4.5)$$

в уравнение (8.4.3), объединим члены с производными $d\alpha/dq$ и $d\varphi/dq$ и используем соотношения

$$(\partial \alpha_1 / \partial \alpha)_{\varphi} + (\partial \alpha_2 / \partial \alpha)_{\varphi} = 1, \quad (8.4.6)$$

$$(\partial \alpha_1 / \partial \varphi)_{\alpha} + (\partial \alpha_2 / \partial \varphi)_{\alpha} = 0. \quad (8.4.7)$$

Мы приходим к разложению эстанса на экстенсивную и интенсивную компоненты (§ 7.1):

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \text{Ext } \gamma_q + \text{Int } \gamma_q = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \right)_{\varphi} \frac{d\alpha}{dq} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\alpha} \frac{d\varphi}{dq}, \quad (8.4.8)$$

где

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \right)_{\varphi} = \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_2} + \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \alpha} \right)_{\varphi} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_2} \right], \quad (8.4.9)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\alpha} = \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \varphi} \right)_{\alpha} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_2} \right] + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\alpha_1, \alpha_2}. \quad (8.4.10)$$

Член $(\partial \gamma / \partial \varphi)_{\alpha_1, \alpha_2} d\varphi/dq$ в разложении (8.4.3) может быть оценен экспериментально путем измерения эстанса на больших частотах при том потенциале (например, $+0,2$ в), при котором выполнено условие $\alpha_1 = \text{const}$. С ростом частоты $d\alpha/dq \rightarrow 0$ и $d\varphi/dq \rightarrow d\varphi/d\rho = (\partial \varphi / \partial q)_0 / \kappa$, где κ определено выражением (7.2.20). Таким образом, эстанс, измеренный на достаточно большой частоте при указанном условии, равен

$$\gamma_q(\infty) = (\partial \gamma / \partial \varphi)_{\alpha_1, \alpha_2} (d\varphi/dq)_0 / \kappa. \quad (8.4.11)$$

Индексом 0 отмечено равновесное значение $d\varphi/dq$. Результаты опытов (§ 7.4, § 8.2) показывают, что с ростом частоты до 147 и 209 кгц эстанс при $+0,2$ в падает до значения, не превосходящего по абсолютной величине $0,3 \mathcal{D}$ (учтен уровень шума). Поскольку $\kappa \approx 0,04$ (§ 7.4), то вклад последнего члена (8.4.3) в равновесный эстанс ограничен числом $0,01 \mathcal{D} \approx 0,01$ в.

Провести такую же оценку последнего члена (8.4.3) вблизи потенциала пика, $\varphi_r = +0,13$ в, мешает то, что условие $\alpha_1 = \text{const}$ здесь не выполнено. Однако сопоставление значений эстанса по обе стороны от пика показывает, что порядок величины этого члена сохраняется вдоль всей водородной области потенциалов. Поэтому последний член в уравнении (8.4.3) может быть опущен в приближенном расчете равновесного эстанса.

§ 8.5. УЧАСТКИ НЕЗАВИСИМОСТИ ЭСТАНСА ОТ ЧАСТОТЫ

Как следует из § 7.5, независимость q -эстанса от частоты означает преобладание экстенсивной компоненты в эстансе: поверхностное натяжение меняется с плотностью адсорбированного водорода α намного сильнее, чем с потенциалом φ (при том же изменении φ , но без изменения α). Положение вещей здесь приблизительно таково, как при нагнетании газа в сосуд с помощью поршневого насоса. Роль α выполняет здесь количество газа в сосуде, роль γ — давление в сосуде, роль φ — сила, прикладываемая к поршню. Если диафрагма, через которую газ выходит из насоса в сосуд, мала и оказывает сопротивление потоку газа, то сила, которую необходимо приложить к поршню, тем больше, чем скорее он должен двигаться (т. е. чем больше отклонение от равновесия). Одно и то же количество газа ($\Delta\alpha$) можно ввести в сосуд с меньшей или большей скоростью, приложив меньшую или большую силу ($\Delta\varphi$). Приращение давления в сосуде ($\Delta\gamma$) будет при этом одним и тем же независимо от приложенной силы ($\Delta\varphi$) и скорости (частоты). Метод эстанса дает «давление в сосуде», метод емкости — «силу, приложенную к поршню». В этих условиях частота на эстанс не влияет, тогда как величина $d\varphi/d\alpha$, обратная емкости, сильно возрастает с ростом частоты (см. также § 1.5).

На участках независимости эстанса от частоты (в окрестности 0 и $+0,2$ в) выполняются приближенные равенства: $\text{Int } \gamma_{q0} \approx 0$ и $\text{Ext } \gamma_{q0} = 1$ $\mathcal{D} \approx 0,7$ в, где $\text{Int } \gamma_q$ и $\text{Ext } \gamma_q$ — интенсивная и экстенсивная компоненты равновесного эстанса. При $+0,2$ в эти равенства, согласно оценке (7.4.8), верны с точностью $\pm 2\%$. Пользуясь формулой (7.8.13), вычислим изменение плотности адсорбированного водорода при упругой деформации платины в равновесных условиях (индекс 0):

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\varphi}\right)_{q0} = -\alpha - \frac{1}{1+\tau} \left(\frac{dq}{d\varphi}\right)_0 \text{Ext } \gamma_{q0}. \quad (8.5.1)$$

При $+0,2$ в для системы Pt в $1 N H_2SO_4$ про параметры в правой части этого уравнения известно следующее: $\alpha = -1 \cdot 10^{-4}$ кул/см², $(dq/d\varphi)_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ ф/см², $\tau \approx 0$ (вблизи указанного потенциала τ меняет знак, § 7.2). Подставляя эти значения в (8.5.1), находим

$$(\partial\alpha/\partial\varphi)_{\varphi=+0,2 \text{ в}} = -2 \cdot 10^{-4} \text{ кул/см}^2. \quad (8.5.2)$$

Поскольку $\alpha < 0$, то $|\alpha|$ растет с ростом ϑ — упругое растяжение платины при $+0,2$ в увеличивает количество атомов водорода, адсорбированных на единице поверхности платины. Это явление характерно для участков независимости эстанса от частоты, расположенных в окрестностях потенциалов $\varphi = +0,2$ в и $\varphi = 0$ в.

При потенциале пика ($\varphi_r = +0,13$ в) адсорбируемость водорода, наоборот, падает при упругом растяжении платины. При этом потенциале $\alpha = -1,4 \cdot 10^{-4}$ кул/см², $(dq/d\varphi)_0 = 11,4 \cdot 10^{-4}$ ф/см²; $\text{Ext } \gamma_{q0} = -0,2$ \mathcal{D} , согласно (7.4.7). Пренебрегая величиной τ по сравнению с единицей (§ 7.2), получаем

$$(\partial\alpha/\partial\varphi)_{\varphi=+0,13 \text{ в}} \approx +3 \cdot 10^{-4} \text{ кул/см}^2. \quad (8.5.3)$$

§ 8.6. ВЛИЯНИЕ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЗАПОЛНЕНИЕ

Пусть $\theta = \alpha/\alpha_m = A/A_m$ — отношение числа занятых центров локализованной адсорбции A к их общему числу A_m . Здесь $\alpha = A/\Omega$ и $\alpha_m = A_m/\Omega$ — соответствующие поверхностные плотности. При малой упругой деформации твердого тела число A_m не меняется. Поэтому $\alpha_m + (\partial\alpha_m/\partial\vartheta) = 0$. Дифференцируя θ по ϑ и используя (7.8.14), находим

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial\vartheta}\right)_{\varphi} = -\frac{1}{1+\tau} \frac{1}{\alpha_m} \text{Ext } \gamma_{\varphi}. \quad (8.6.1)$$

§ 8.5. УЧАСТКИ НЕЗАВИСИМОСТИ ЭСТАНСА ОТ ЧАСТОТЫ

Как следует из § 7.5, независимость q -эстанса от частоты означает преобладание экстенсивной компоненты в эстансе: поверхностное натяжение меняется с плотностью адсорбированного водорода α намного сильнее, чем с потенциалом ϕ (при том же изменении ϕ , но без изменения α). Положение вещей здесь приблизительно таково, как при нагнетании газа в сосуд с помощью поршневого насоса. Роль α выполняет здесь количество газа в сосуде, роль γ — давление в сосуде, роль ϕ — сила, прикладываемая к поршню. Если диафрагма, через которую газ выходит из насоса в сосуд, мала и оказывает сопротивление потоку газа, то сила, которую необходимо приложить к поршню, тем больше, чем скорее он должен двигаться (т. е. чем больше отклонение от равновесия). Одно и то же количество газа ($\Delta\alpha$) можно ввести в сосуд с меньшей или большей скоростью, приложив меньшую или большую силу ($\Delta\phi$). Приращение давления в сосуде ($\Delta\gamma$) будет при этом одним и тем же независимо от приложенной силы ($\Delta\phi$) и скорости (частоты). Метод эстанса дает «давление в сосуде», метод емкости — «силу, приложенную к поршню». В этих условиях частота на эстанс не влияет, тогда как величина $d\phi/d\alpha$, обратная емкости, сильно возрастает с ростом частоты (см. также § 1.5).

На участках независимости эстанса от частоты (в окрестности 0 и $+0,2 \text{ в}$) выполняются приближенные равенства: $\text{Int } \gamma_{q0} \approx 0$ и $\text{Ext } \gamma_{q0} = 1$ $\mathcal{D} \approx 0,7 \text{ в}$, где $\text{Int } \gamma_q$ и $\text{Ext } \gamma_q$ — интенсивная и экстенсивная компоненты равновесного эстанса. При $+0,2 \text{ в}$ эти равенства, согласно оценке (7.4.8), верны с точностью $\pm 2\%$. Пользуясь формулой (7.8.13), вычислим изменение плотности адсорбированного водорода при упругой деформации платины в равновесных условиях (индекс 0):

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\phi}\right)_{\phi_0} = -\alpha - \frac{1}{1+\tau} \left(\frac{dq}{d\phi}\right)_0 \text{Ext } \gamma_{q0}. \quad (8.5.1)$$

При $+0,2 \text{ в}$ для системы Pt в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ про параметры в правой части этого уравнения известно следующее: $\alpha = -1 \cdot 10^{-4} \text{ кул/см}^2$, $(dq/d\phi)_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ ф/см}^2$, $\tau \approx 0$ (вблизи указанного потенциала τ меняет знак, § 7.2). Подставляя эти значения в (8.5.1), находим

$$(\partial\alpha/\partial\phi)_{\phi=+0,20 \text{ в}} = -2 \cdot 10^{-4} \text{ кул/см}^2. \quad (8.5.2)$$

Поскольку $\alpha < 0$, то $|\alpha|$ растет с ростом ϕ — упругое растяжение платины при $+0,2 \text{ в}$ увеличивает количество атомов водорода, адсорбированных на единице поверхности платины. Это явление характерно для участков независимости эстанса от частоты, расположенных в окрестностях потенциалов $\phi = +0,2 \text{ в}$ и $\phi = 0 \text{ в}$.

При потенциале пика ($\phi_r = +0,13 \text{ в}$) адсорбируемость водорода, наоборот, падает при упругом растяжении платины. При этом потенциале $\alpha = -1,4 \cdot 10^{-4} \text{ кул/см}^2$, $(dq/d\phi)_0 = 11,4 \cdot 10^{-4} \text{ ф/см}^2$; $\text{Ext } \gamma_{q0} = -0,2 \mathcal{D}$, согласно (7.4.7). Пренебрегая величиной τ по сравнению с единицей (§ 7.2), получаем

$$(\partial\alpha/\partial\phi)_{\phi=+0,13 \text{ в}} \approx +3 \cdot 10^{-4} \text{ кул/см}^2. \quad (8.5.3)$$

§ 8.6. ВЛИЯНИЕ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЗАПОЛНЕНИЕ

Пусть $\theta = \alpha/\alpha_m = A/A_m$ — отношение числа занятых центров локализованной адсорбции A к их общему числу A_m . Здесь $\alpha = A/\Omega$ и $\alpha_m = A_m/\Omega$ — соответствующие поверхностные плотности. При малой упругой деформации твердого тела число A_m не меняется. Поэтому $\alpha_m + (\partial\alpha_m/\partial\phi) = 0$. Дифференцируя θ по ϕ и используя (7.8.11), находим

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial\phi}\right)_{\phi} = -\frac{1}{1+\tau} \frac{1}{\alpha_m} \text{Ext } \gamma_{\phi}. \quad (8.6.1)$$

В частности, $(\partial\theta/\partial\vartheta)_{\varphi=+0,20\text{в}} = 1,7$ для Pt в 1 N H₂SO₄ при 20° С.

Из (7.2.9) следует соотношение

$$1 + \tau = [(dq/d\varphi)/(d\alpha/d\varphi)](1 - \kappa), \quad (8.6.2)$$

где $\kappa = (\partial\rho/\partial\varphi)_\alpha/(dq/d\varphi)$. Используя это в сочетании с равенством

$$(\partial\varphi/\partial\vartheta)_\theta = -(\partial\theta/\partial\vartheta)_\varphi/(\partial\theta/\partial\varphi)_\varphi, \quad (8.6.3)$$

находим из (8.6.1)

$$(\partial\varphi/\partial\vartheta)_\theta = \text{Ext } \gamma_\alpha/(1 - \kappa) \quad (8.6.4)$$

Рассмотрим изотерму адсорбции — соотношение, связывающее в условиях равновесия поверхностную плотность адсорбированных частиц с состоянием фаз и границы раздела:

$$e^{\mu-\nu} = \frac{\theta}{1-\theta}. \quad (8.6.5)$$

Здесь μ — электрохимический потенциал частицы в той фазе, из которой частица поступает на поверхность; ν — свободная энергия адсорбции. Обе величины определены с точностью до одной и той же постоянной и в данной записи безразмерны:

$$\mu = \tilde{\mu}/RT, \quad \nu = G/RT, \quad (8.6.6)$$

где $\tilde{\mu}$ и G — соответствующие величины с обычной для них размерностью; R — газовая постоянная; F — число Фарадея; T — температура; $RT = 0,583$ ккал/моль при $T = 293^\circ$ К. Электрохимический потенциал определяется электрическим потенциалом фазы φ (относительно потенциала другой фазы) и безразмерной активностью a частиц в этой фазе:

$$\tilde{\mu} = -zF\varphi + RT \ln a + \text{const} \quad (8.6.7)$$

(выбор единицы активности влияет на величину постоянной). При адсорбции водорода из электролита φ — разность потенциалов между электролитом и платиной за вычетом постоянной разности потенциалов между электролитом и электродом сравнения; a — активность ионов водорода в электролите; $z = 1$ — заряд иона H⁺. Перейдем в (8.6.7) к безразмерным величинам:

$$\mu = \psi + \ln a, \quad (8.6.8)$$

где

$$\psi = -(F/RT)(\varphi - \varphi_p) \quad (8.6.9)$$

— безразмерный потенциал; $RT/F = 0,0253$ в при $T = 293^\circ$ К; φ_p — некоторое начало отсчета. В этих обозначениях изотерма (8.6.5) приобретает вид:

$$ae^{\psi-\nu} = \frac{\theta}{1-\theta}. \quad (8.6.10)$$

При постоянном ν это изотерма Ленгмюра. При ν , линейно зависящем от θ , это изотерма Фрумкина, записываемая обычно в форме

$$aB = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-2r\theta}, \quad (8.6.11)$$

где B — константа адсорбционного равновесия; r — аттракционная постоянная.

Так как при упругом растяжении свойства адсорбента меняются, то энергия адсорбции должна зависеть от относительной деформации площади ϑ . Параметр a в число аргументов ν не входит, если он не влияет на строение межфазного слоя (это соблюдается при концентрации электролита 0,1N и выше).

Состав электролита и a будем считать постоянными. Таким образом, в достаточно общем случае

$$v = v(\theta, \psi, \vartheta). \quad (8.6.12)$$

Отсюда и из (8.6.10) следует:

$$\psi - v(\theta, \psi, \vartheta) + \ln a = \ln \theta (1 - \vartheta)^{-1}. \quad (8.6.13)$$

Приравнявая нулю полный дифференциал функции

$$U(\theta, \psi, \vartheta) = v(\theta, \psi, \vartheta) - \psi + \ln \theta (1 - \vartheta)^{-1} - \ln a = 0, \quad (8.6.14)$$

получим при $\psi = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \vartheta} \right)_{\psi} = - \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \left/ \left[\frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{1}{\theta(1-\vartheta)} \right] \right. . \quad (8.6.15)$$

Если θ монотонно меняется с φ , то зависимость $(\partial \theta / \partial \vartheta)_{\psi}$ от ψ куполообразна.

§ 8.7. ЗАВИСИМОСТЬ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ ОТ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ АДСОРБЕНТА

Рассмотрим свободную энергию адсорбции G — увеличение свободной энергии системы фаз при переходе адсорбирующихся частиц из фаз на поверхность раздела. При определенных условиях (§ 4.1) все деформации, дающие одинаковые изменения площади, эквивалентны между собой. Эти условия выполнены, например, на поверхности активированной платины, образованной в основном гранями (100) отдельных кристаллитов. Пусть деформация одинакова во всех направлениях вдоль поверхности. Ввиду (8.6.6),

$$\partial G / \partial \vartheta = RT (\partial v / \partial \vartheta). \quad (8.7.1)$$

Из (8.6.14) для условий равновесия

$$(\partial \psi / \partial \vartheta)_0 = - (\partial U / \partial \vartheta) / (\partial U / \partial \psi), \quad (8.7.2)$$

или

$$(\partial \psi / \partial \vartheta)_0 = (\partial v / \partial \vartheta) / [1 - (\partial v / \partial \psi)]. \quad (8.7.3)$$

Учитывая (8.6.9) и используя (8.6.4), получаем

$$\frac{\partial G}{\partial \vartheta} = - F \text{Ext} \gamma_a \left(1 - \frac{\partial v}{\partial \psi} \right) / (1 - \kappa). \quad (8.7.4)$$

При выводе этой формулы мы исходили из того, что в общем случае энергия v может зависеть от потенциала ψ , и включили ψ в число аргументов v наряду с заполнением θ и относительной деформацией ϑ . Экспериментальные данные показывают, однако, что при адсорбции водорода на платине зависимостью v от ψ можно в определенных условиях пренебречь. Покажем это. Если на электроде установилось равновесие $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$, то независимо от состояния поверхности электрода его потенциал удовлетворяет уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi_s + (RT/F) \ln(a/p^{1/2}), \quad (8.7.5)$$

где p — парциальное давление H_2 , растворенного в электролите вблизи поверхности электрода; φ_s — стандартная постоянная. То же уравнение в безразмерных величинах согласно (8.6.9):

$$\psi = \psi_s - \ln a + 1/2 \ln p. \quad (8.7.6)$$

Подставляя это в (8.6.13), приходим к следующей изотерме:

$$\psi_s + 1/2 \ln p - v(\theta; \psi_s - \ln a + 1/2 \ln p; \vartheta) = \ln [\theta / (1 - \vartheta)], \quad (8.7.7)$$

которая при постоянной площади ($\vartheta = \text{const}$) определяет зависимость заполнения θ от давления водорода p и активности a ионов H^+ в электролите; $\theta = \theta(p, a)$.

Вместе с тем из опыта известно [4, 202], что в серной кислоте и некоторых других электролитах θ однозначно определяется давлением p и не зависит от a в пределах погрешности измерений. Согласно записанной только что изотерме (8.7.7), это возможно только в том случае, если v от ψ не зависит или зависит весьма слабо. Последнее дает основание пренебречь производной $\partial v / \partial \psi$ при дифференцировании (8.6.13), т. е. считать $|\partial v / \partial \psi| \approx 0$. Уравнение (8.7.4) для этого случая может быть записано в виде

$$\partial G / \partial \vartheta = -F \text{Ext } \gamma_q / (1 - \kappa), \quad (8.7.8)$$

где все величины, входящие в правую часть, известны. Для $\varphi = +0,2$ в подстановка значений $\text{Ext } \gamma_q = 0,7$ в и $\kappa = 0,04$ в (8.7.8) дает $\partial G / \partial \vartheta = -17 \text{ ккал/г-экв.}$

На участках независимости эстанса от частоты $\text{Ext } \gamma_q(0) = \gamma_q(0)$; пренебрегая величиной κ , получаем из (8.7.8)

$$\partial \gamma / \partial q(0) \approx -(\partial G / \partial \vartheta) / F, \quad (8.7.9)$$

т. е. в данных условиях равновесный эстанс, умноженный на $-F$, представляет собой изменение свободной энергии адсорбции при упругой деформации.

§ 8.8. ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Установим связь между потенциалом платины и количеством водорода в каждом из двух состояний. При локализованной адсорбции в несколько состояний, с которой мы имеем здесь дело, количество мест в каждом из состояний определяется структурой адсорбента и остается постоянным в течение всего процесса адсорбции. Важным в данной ситуации является то, что уровень энергии каждого состояния зависит не только от заполнения данного состояния, но и от заполнений других состояний. Локализованная адсорбция l сортов частиц в n состояний описывается системой изотерм:

$$\mu_r - v_s(\theta_1, \dots, \theta_n; \psi, \vartheta) = \ln \frac{\theta_s}{\theta_{sm} - \theta_s}, \quad (8.8.1)$$

$$r = 1, \dots, l; \quad s = 1, \dots, n; \quad \partial v_s / \partial \theta_j = \partial v_j / \partial \theta_s,$$

каждая из которых по смыслу близка к изотерме (8.6.5) для адсорбции одного вещества; θ_s и v_s — заполнение и безразмерный уровень энергии (свободная энергия адсорбции) s -го состояния; $\theta_{sm} = \max \theta_s$; μ_r — безразмерный электрохимический потенциал r -го вещества; μ_r и v_s выражаются через соответствующие величины с размерностями так же, как и в § 8.6. В простейшем случае v_s линейно зависит от своих аргументов:

$$v_s = a_{s1}\theta_1 + \dots + a_{sn}\theta_n + a_{s\psi}\psi + a_{s\vartheta}\vartheta; \quad a_{sj} = a_{js}. \quad (8.8.2)$$

Постольку, поскольку заполнений несколько и они могут относиться к одной и той же категории адсорбирующихся частиц (например, к водороду в двух состояниях), то за единицу целесообразно выбрать только одно из их максимальных значений θ_{sm} с тем, чтобы заполнения относились друг к другу, как количества частиц в этих состояниях. Отличие заполнения от поверхностной плотности, выражающееся в разном влиянии упругой деформации на эти величины, сохраняется, так как количества мест на единицу площади, N_s ,

меняются у разных состояний на одну и ту же относительную величину:

$$\Delta N_s/N_s = -\Delta\theta. \quad (8.8.3)$$

Применительно к адсорбции в несколько состояний:

$$\frac{\partial\theta_s}{\partial\theta} = \frac{1}{\alpha_{1m}} \left[\alpha_s + \frac{\partial\alpha_s}{\partial\theta} \right], \quad (8.8.4)$$

где выбрано $\theta_{1m} = 1$; $\alpha_{1m} = \max \alpha_1$, но вообще $\alpha_{1m} \neq \max \alpha_s \equiv \alpha_{sm}$ при $s \neq 1$. При этом

$$\theta_{sm} = \alpha_{sm}/\alpha_{1m}. \quad (8.8.5)$$

Для адсорбции водорода на платине $l = 1$; $\mu_1 \equiv \mu$; $n = 2$;

$$\theta_1 = \alpha_1/Q; \quad \theta_2 = \alpha_2/Q, \quad (8.8.6)$$

где $Q = \alpha_{1m} = 1,04 \cdot 10^{-4}$ кул/см²;

$$\theta_{1m} = 1, \quad \theta_{2m} = 2. \quad (8.8.7)$$

В таких обозначениях имеет смысл суммарное заполнение

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 = (\alpha_1 + \alpha_2)/Q = \bar{\alpha}/Q. \quad (8.8.8)$$

Система (8.8.1) сводится в этом случае к следующей:

$$\begin{cases} \mu - v_1(\theta_1, \theta_2; \psi, \theta) = \ln [\theta_1/(\theta_{1m} - \theta_1)], \\ \mu - v_2(\theta_1, \theta_2; \psi, \theta) = \ln [\theta_2/(\theta_{2m} - \theta_2)], \end{cases} \quad (8.8.9)$$

или, согласно (8.6.8),

$$\begin{cases} \psi - v_1(\theta_1, \theta_2; \psi, \theta) + \ln a = \ln [\theta_1/(\theta_{1m}' - \theta_1)], \\ \psi - v_2(\theta_1, \theta_2; \psi, \theta) + \ln a = \ln [\theta_2/(\theta_{2m} - \theta_2)]. \end{cases} \quad (8.8.10)$$

Отсюда определяются функции

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \theta_1(\psi, \theta, a), \\ \theta_2 &= \theta_2(\psi, \theta, a). \end{aligned} \quad (8.8.11)$$

Используя (8.8.8), приходим к величине

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right)_\theta = - \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\theta} + \frac{\partial\theta_2}{\partial\theta} \right) / \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\psi} + \frac{\partial\theta_2}{\partial\psi} \right), \quad (8.8.12)$$

близкой к безразмерному эстансу $(\partial\psi/\partial\theta)_Q$. В простейших условиях θ и a постоянны, и единственной независимой переменной является ψ . Доводы, приведенные в предыдущем параграфе в пользу слабой зависимости v от ψ , могут быть с незначительными изменениями повторены и для величин v_s . Существует, однако, явление (эффект внутреннего перехода), для которого факт этой зависимости важен (§ 8.11). Поэтому мы оставим ψ в числе аргументов функций v_s . Полученные здесь соотношения справедливы только при равновесии, когда $\mu = \psi + \ln a$. Как будет показано далее, в системе (8.8.9) заключена также информация о неравновесной адсорбции.

Производные $(\partial\theta_s/\partial\theta)_\psi$ и $(\partial\theta_s/\partial\psi)_\theta$ могут быть найдены путем дифференцирования тождеств

$$\begin{aligned} F_1 &= v_1(\theta_1, \theta_2; \psi, \theta) + \ln [\theta_1/(\theta_{1m} - \theta_1)] - \psi - \ln a = 0, \\ F_2 &= v_2(\theta_1, \theta_2; \psi, \theta) + \ln [\theta_2/(\theta_{2m} - \theta_2)] - \psi - \ln a = 0, \end{aligned} \quad (8.8.13)$$

определяющих θ_1 и θ_2 в неявной форме. Например,

$$\left(\frac{\partial \theta_1}{\partial \Phi}\right)_\Psi = - \frac{\frac{\partial F_1}{\partial \Phi} \frac{\partial F_2}{\partial \theta_2} - \frac{\partial F_2}{\partial \Phi} \frac{\partial F_1}{\partial \theta_2}}{\frac{\partial F_1}{\partial \theta_1} \frac{\partial F_2}{\partial \theta_2} - \frac{\partial F_2}{\partial \theta_1} \frac{\partial F_1}{\partial \theta_2}}, \quad (8.8.14)$$

$$\left(\frac{\partial \theta_2}{\partial \Psi}\right)_\Phi = - \frac{\frac{\partial F_2}{\partial \Psi} \frac{\partial F_1}{\partial \theta_1} - \frac{\partial F_1}{\partial \Psi} \frac{\partial F_2}{\partial \theta_1}}{\frac{\partial F_1}{\partial \theta_1} \frac{\partial F_2}{\partial \theta_2} - \frac{\partial F_2}{\partial \theta_1} \frac{\partial F_1}{\partial \theta_2}}. \quad (8.8.15)$$

Здесь

$$\begin{cases} \frac{\partial F_1}{\partial \theta_1} = \frac{\partial v_1}{\partial \theta_1} + \frac{\theta_{1m}}{\theta_1(\theta_{1m} - \theta_1)}; & \frac{\partial F_1}{\partial \theta_2} = \frac{\partial v_2}{\partial \theta_2}; \\ \frac{\partial F_2}{\partial \theta_1} = \frac{\partial v_2}{\partial \theta_1}; & \frac{\partial F_2}{\partial \theta_2} = \frac{\partial v_2}{\partial \theta_2} + \frac{\theta_{2m}}{\theta_2(\theta_{2m} - \theta_2)}; \\ \frac{\partial F_1}{\partial \Psi} = \frac{\partial v_1}{\partial \Psi} - 1; & \frac{\partial F_1}{\partial \Phi} = \frac{\partial v_1}{\partial \Phi}; \\ \frac{\partial F_2}{\partial \Psi} = \frac{\partial v_2}{\partial \Psi} - 1; & \frac{\partial F_2}{\partial \Phi} = \frac{\partial v_2}{\partial \Phi}. \end{cases} \quad (8.8.16)$$

Адсорбция в состоянии 1 (H_m) начинается и заканчивается на фоне адсорбции в состоянии 2 (H_e). Значения $\theta_1 = 0$ и $\theta_1 = \theta_{1m}$ (до и после адсорбции в состояние 1) дают $\partial F_1 / \partial \theta_1 = \infty$, в результате чего (8.8.15) переходит в

$$\left(\frac{\partial \theta_2}{\partial \Psi}\right)_\Phi = - \frac{\partial F_2}{\partial \Psi} \Big/ \frac{\partial F_2}{\partial \theta_2}, \quad (8.8.17)$$

или

$$\left(\frac{\partial \theta_2}{\partial \Psi}\right)_\Phi = \left(1 - \frac{\partial v_2}{\partial \Psi}\right) \Big/ \left[\frac{\partial v_2}{\partial \theta_2} + \frac{\theta_{2m}}{\theta_2(\theta_{2m} - \theta_2)}\right]. \quad (8.8.18)$$

Из опыта следует (§§ 8.2, 8.9), что во время адсорбции в состояние 1 заполнение θ_2 ближе к половине максимального значения, $1/2 \theta_{2m}$, чем к 0 и к θ_{2m} . В этих условиях

$$\frac{\theta_{2m}}{\theta_2(\theta_{2m} - \theta_2)} \approx 2; \quad \ln \frac{\theta_2}{\theta_{2m} - \theta_2} \approx 2(\theta_2 - 1), \quad (8.8.19)$$

где учтено (8.8.7). В сочетании с неравенством $\partial v_2 / \partial \Psi \ll 1$ это позволяет заменить (8.8.18) на

$$\frac{d\theta_2}{d\Psi} \approx \left(\frac{\partial v_2}{\partial \theta_2} + 2\right)^{-1}. \quad (8.8.20)$$

Величина $d\theta_2/d\Psi$ представляет собой безразмерную емкость. Здесь и ниже в выражениях, где нет дифференцирования по Φ , мы будем опускать индекс Φ и вместо $(\partial \theta_2 / \partial \Psi)_\Phi$ писать $d\theta_2/d\Psi$, подразумевая Φ всюду постоянным.

Для емкости до и после адсорбции в первое состояние — при потенциалах 0 и +0,2 в — опыт дает приблизительно одинаковые значения емкости ($5 \cdot 10^{-4}$ ф/см²), несмотря на то что $\theta_1 = 0$ при +0,20 в и $\theta = 1$ при 0 в. Согласно (8.8.20), это указывает на то, что и $\partial v_2 / \partial \theta_2$ не зависит существенно от θ_1 . Последнее не доказывает линейности v_2 по θ_1 и θ_2 , но и не противоречит ей. В любом случае линейность v_2 допустима в качестве первого приближения, и мы примем

$$v_2 = a_{21} \theta_1 + a_{22} \theta_2 + a_{\Psi 2} \Psi + v_{20}(\Phi), \quad (8.8.21)$$

где a_{21} , a_{22} и a_{ψ_2} — некоторые постоянные. В сочетании с (8.8.19) это приводит второе уравнение (8.8.10) к виду

$$\psi = a \theta_1 + b \theta_2 + c, \quad (8.8.22)$$

где a , b и c — постоянные; в дифференциальной форме

$$a \frac{d\theta_1}{d\psi} + b \frac{d\theta_2}{d\psi} = 1. \quad (8.8.23)$$

Хотя уравнение (8.8.22) получено путем линейризации, оно сохранило основное качество исходной изотермы, необходимое для объяснения явлений, происходящих при одновременной адсорбции в два состояния. Это — зависимость ψ от двух параметров, θ_1 и θ_2 . Изотерма (8.8.22) — наиболее простая запись того обстоятельства, что частицы, адсорбированные в двух разных состояниях, взаимодействуют друг с другом.

Так как $\theta = \theta_1 + \theta_2$, то в дополнение к (8.8.23)

$$d\theta_1/d\psi + d\theta_2/d\psi = d\theta/d\psi. \quad (8.8.24)$$

Поэтому

$$d\theta_2/d\psi = \frac{1}{b} - \frac{a}{b} \frac{d\theta_1}{d\psi}, \quad (8.8.25)$$

$$\frac{d\theta}{d\psi} = \frac{1}{b} + \left(1 - \frac{a}{b}\right) \frac{d\theta_1}{d\psi}. \quad (8.8.26)$$

Согласно уравнению (8.8.26), наблюдаемый на опыте пик емкости $d\theta/d\psi$ за вычетом постоянной составляющей подобен пику $d\theta_1/d\psi$, который таким путем можно найти из опыта. Оба пика достигаются одновременно (при потенциале $+0,1$ в) и имеют одну и ту же эффективную ширину

$$p = \theta_{1m} / \max \frac{d\theta_1}{d\psi}. \quad (8.8.27)$$

Чтобы перейти к эффективной ширине по оси потенциалов, необходимо умножить p на RT/F . Введем обозначения

$$g = 1 / \max \frac{d\theta}{d\psi}, \quad (8.8.28)$$

$$\delta = \max \frac{d\theta_1}{d\psi} / \max \frac{d\theta}{d\psi} = \theta_{1m} \frac{g}{p} \quad (8.8.29)$$

— отношение высот обоих пиков. Из (8.8.6) и (8.8.17)

$$\frac{d\theta}{d\psi} = \frac{d\alpha}{d\varphi} \frac{QF}{RT}; \quad \frac{d\theta_1}{d\psi} = \frac{d\alpha_1}{d\varphi} \frac{QF}{RT}; \quad \frac{d\theta_2}{d\psi} = \frac{d\alpha_2}{d\varphi} \frac{QF}{RT}, \quad (8.8.30)$$

$QF/RT = 4,12 \cdot 10^{-3}$ ф/см² при $T = 293^\circ$ К. Емкость $d\alpha/d\varphi$ известна из опыта как функция потенциала φ . За пределами области адсорбции в состояние 1 имеем при $\theta_1 = 0$ либо $\theta_1 = \theta_{1m}$:

$$d\alpha/d\varphi = d\alpha_2/d\varphi = (d\alpha_2/d\varphi)_{\alpha_1}. \quad (8.8.31)$$

Найдем постоянные a и b . Используя (8.8.31), получаем из (8.8.22)

$$b = \left(\frac{d\psi}{d\theta_2} \right)_{\theta_1=0} = \frac{QF}{RT} \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \varphi} \right)_{\alpha_1=0} = \frac{QF}{RT} \left(\frac{d\alpha}{d\varphi} \right)_{\varphi=0,2 \text{ в}}. \quad (8.8.32)$$

Из (8.8.24), (8.8.28) и (8.8.29)

$$\frac{d\theta_2}{d\psi} = \frac{1}{g} - \frac{\theta_{1m}}{p} = \frac{1}{g} (1 - \delta). \quad (8.8.33)$$

Отсюда и из (8.8.23)

$$a = k/\theta_{1m}, \quad (8.8.34)$$

где

$$k = p \left[1 + \frac{b}{g} (\delta - 1) \right]. \quad (8.8.35)$$

Величина b/g равна отношению двух значений емкости $d\alpha/d\varphi$ — емкости в пике и емкости в основании пика. Из опыта для пика емкости при $+0,1$ в: $p = 2,4$; $g = 3,6$; $b/g = 2,7$ (последнее — с поправкой на остаток нисходящей ветви пика). Отсюда $b = 9,7$. Так как $\theta_{1m} = 1$, то $\delta = 1,5$; $a = 5,6$. Если бы были известны два значения ψ (ψ_1 и ψ_2), при которых θ_2 как функция ψ принимает одинаковые значения, и если бы значения ψ_1 и ψ_2 лежали по обе стороны области адсорбции в состоянии 1 ($\theta_1(\psi_1) = 0$, $\theta_1(\psi_2) = 1$), то (8.8.22) давало бы независимый способ определения a :

$$a = \psi_2 - \psi_1. \quad (8.8.36)$$

Протяженность области адсорбции в состоянии 1 составляет $\Phi = 0,15$ в, или в безразмерном виде $\Delta\psi = \Phi F/RT = 6$. Близость этой величины к найденному a показывает, что у границ области Φ заполнение θ_2 приблизительно одинаково.

§ 8.9. ЭФФЕКТ ПЕРЕРЫВА АДсорбЦИИ

Ранее адсорбция водорода в два состояния рассматривалась как два последовательных и независимых процесса. То, в какой степени эти процессы перекрываются и где на оси потенциалов лежат начало и конец второго процесса, было неизвестно. Область второго процесса (адсорбция H_m) отчетливо выступает на осциллограммах эстанс—потенциал: практически она ограничена участками независимости эстанса от частоты и оказывается значительно уже, чем предполагалось ранее. До нуля шкалы р.в.э. она не доходит.

Вклады двух водородов в изменение поверхностного натяжения в общем случае различны, $\partial\gamma/\partial\alpha_1 \neq \partial\gamma/\partial\alpha_2$. Поэтому в то время как метод емкости регистрирует суммарную адсорбцию водорода, метод эстанса позволяет из этой суммы выделить адсорбцию в каждое из двух состояний в отдельности. Для емкости адсорбции $d\alpha/d\varphi$ и эстанса $\partial\gamma/\partial\varphi$ имеем разложения:

$$\frac{d\alpha}{d\varphi} = \frac{d\alpha_1}{d\varphi} + \frac{d\alpha_2}{d\varphi}, \quad \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} = \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_1} \frac{d\alpha_1}{d\varphi} + \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_2} \frac{d\alpha_2}{d\varphi}, \quad (8.9.1)$$

причем в соответствии с оценкой, приведенной в § 8.4, мы пренебрегли прямой зависимостью γ от φ . Это — система двух уравнений с двумя неизвестными компонентами емкости, $d\alpha_1/d\varphi$ и $d\alpha_2/d\varphi$. Если же $\partial\gamma/\partial\alpha_1 \approx 0$, то эстанс сразу же дает одну из компонент емкости, $\partial\gamma/\partial\varphi = (\partial\gamma/\partial\alpha_2) (d\alpha_2/d\varphi)$. Случай, близкий к этому, реализуется на платине в серной кислоте. Впадина на кривой эстанса при $+0,1$ в означает минимум емкости водорода H_e . При этом емкость водорода H_m проходит через максимум. Таким образом, адсорбция H_e приостанавливается на время адсорбции H_m , но возобновляется после нее. Такое нарушение очередности этих процессов мы называем эффектом перерыва адсорбции (рис. 8.15, $\psi = 0$ выбрано в точке $\max d\theta/d\psi$, $\mathcal{D} \approx 0,7$ в).

Существование такого эффекта следует также из выведенной выше изотермы (8.8.22), записанной в виде (8.8.23): максимуму емкости $d\theta_1/d\psi$ соответствует минимум емкости $d\theta_2/d\psi$, поскольку коэффициенты изотермы, a и b , положительны.

Эффект перерыва адсорбции отличается от вытеснения одной адсорбирующейся частицы другой. В случае вытеснения две разных частицы пре-

тендуют на одно место. Здесь же различны места, а частицы одинаковы. Места вытесненных частиц остаются занятыми. Здесь же ушедшие атомы водорода возвращаются на свои места (H_e) после того, как процесс, вынудивший их эмигрировать (заполнение H_m), закончен.

Равновесная емкость адсорбции водорода $d\theta/d\psi$ на рис. 8.15 приближенно приравнена полной емкости электрода, деленной на $1 + \kappa$, где мы считаем $\kappa = 0,04$ при всех потенциалах водородной области. Пользуясь таким приближением, мы совершаем ошибку $\sim 10\%$. Зависимость емкости от потенциала получена из кривых ток—потенциал, снятых в катодном направлении.

§ 8.10. Вклады состояний ВОДОРОДА В ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

При равновесии $\partial\gamma/\partial q \approx \partial\gamma/\partial\alpha$, и уравнение (8.4.3) без последнего члена (ввиду его малости) приводит к пропорции:

$$\frac{d\theta_1}{d\theta} = \left[\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_2} - \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha} \right] / \left[\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_2} - \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_1} \right]. \quad (8.10.1)$$

Отсюда, зная из опыта $\partial\gamma/\partial\alpha$, $d\theta_1/d\theta$ и полагая величину $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ линейной в интервале Φ по θ_1 и θ_2 , рассчитываем $\partial\gamma/\partial\alpha_1$ как функцию от ψ (рис. 8.15).

Вклад $\partial\gamma/\partial\alpha_1$ равен известному эстансу $\partial\gamma/\partial\alpha$ при тех потенциалах ψ_r , при которых пересекаются кривые $d\theta_1/d\psi$ и $d\theta/d\psi$ (две пары зачерненных точек на рис. 8.15):

$$\partial\gamma/\partial\alpha_1(\psi_r) = \partial\gamma/\partial\alpha(\psi_r) \text{ при } d\theta_1/d\psi(\psi_r) = d\theta/d\psi(\psi_r). \quad (8.10.2)$$

Через точку ψ_c пересечения кривых $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ и $\partial\gamma/\partial\alpha$ должна пройти и кривая $\partial\gamma/\partial\alpha_1$:

$$\partial\gamma/\partial\alpha_1(\psi_c) = \partial\gamma/\partial\alpha_2(\psi_c) = \partial\gamma/\partial\alpha(\psi_c). \quad (8.10.3)$$

Одно из значений ψ_c (белый кружок на рис. 8.15) близко к ψ_r . Поэтому не нужно знать точно ψ_c , чтобы сделать вывод об одинаковом направлении кривых $\partial\gamma/\partial\alpha_1$ и $\partial\gamma/\partial\alpha$ при данном ψ_r . Из-за погрешности, связанной с неучетом последнего члена (8.4.3), одна из точек ψ_c (наиболее удаленная от $\psi = 0$) расплывается до размеров заштрихованного пятна (рис. 8.15, оценка погрешности дана ниже).

В каждом из состояний H_m и H_e вклад вновь адсорбированного атома H в снижение γ (отталкивание) растет с ростом заполнения. Сближение $\partial\gamma/\partial\alpha_1$ и $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ к концу заполнения H_m объясняет уступ кривой эстанса при $\pm 0,07e$.

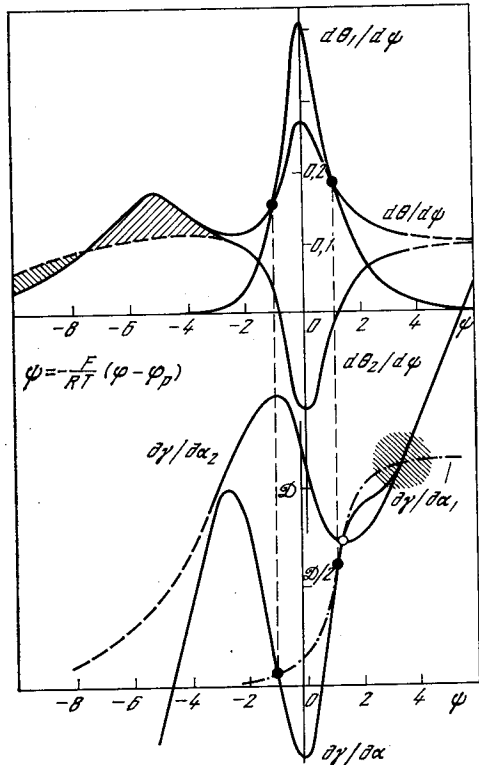


Рис. 8.15. Емкости адсорбции водорода в состоянии H_m ($d\theta_1/d\psi$) и H_e ($d\theta_2/d\psi$), суммарная емкость ($d\theta/d\psi$), равновесный эстанс ($\partial\gamma/\partial\alpha$) и удельные вклады H_m ($\partial\gamma/\partial\alpha_1$) и H_e ($\partial\gamma/\partial\alpha_2$) в поверхностное натяжение

Расчет кривых $\partial\gamma/\partial\alpha_1$ и $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ на всем их протяжении опирается на некоторые допущения относительно $\partial\gamma/\partial\alpha_2$. Воспользуемся линейным приближением $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ на интервале потенциалов $0 < \varphi < +0,2$ в:

$$\partial\gamma/\partial\alpha_2 = a_{21}\theta_1 + a_{22}\theta_2 + a_{20}, \quad (8.10.4)$$

где a_{21} , a_{22} и a_{20} — постоянные. Объединяя это с изотермой (8.8.22) и исключая θ_2 из обоих выражений, получим

$$\partial\gamma/\partial\alpha_2 = m\psi + n\theta_1(\psi) + l. \quad (8.10.5)$$

Постоянные m , n и l определяются следующим образом. Пусть ψ_a и ψ_k — известные границы области совместной адсорбции в два состояния. Обозначим эту область буквой B : $\psi_a \leq \psi \leq \psi_k$. За пределами области B практически

$$\begin{aligned} \theta_1 &= 0 \quad \text{при } \psi \leq \psi_a; & \theta_1 &= 1 \\ &\text{при } \psi \geq \psi_k. \end{aligned} \quad (8.10.6)$$

Тогда из (8.10.5) следует

$$\begin{cases} \partial\gamma/\partial\alpha = m\psi + l & \text{при } \psi \leq \psi_a, \\ \partial\gamma/\partial\alpha = m\psi + n + l & \text{при } \psi \geq \psi_k. \end{cases} \quad (8.10.7)$$

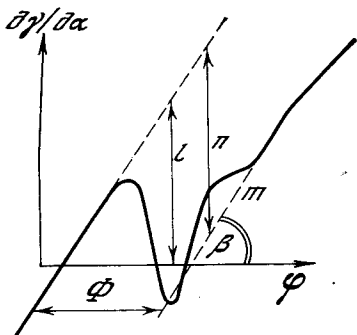


Рис. 8.16. Интервал потенциалов Φ , соответствующий перерыву адсорбции водорода в состоянии H_e

Наблюдаемая на опыте кривая $\partial\gamma/\partial\alpha - \psi$ (рис. 8.15) имеет близкие наклоны по обе стороны от области B , чем подтверждается представление

(8.10.5), согласно которому эти наклоны должны быть одинаковы и равны m . Для определения m целесообразнее использовать катодную ветвь кривой эстанса ($\varphi < 0$, $\psi > \psi_k$). Анодная ветвь ($\varphi > +0,2$ в, $\psi < \psi_a$) в той своей части, которая пригодна для этих расчетов, коротка из-за развивающейся при $+0,2$ в хемосорбции воды (§ 8.3). При $+0,20$ в этот процесс еще слаб и практически не влияет на величину эстанса, но несколько искажает наклон кривой эстанс—потенциал. Смысл постоянных m , n , l и способ их нахождения из опыта пояснены на рис. 8.16. Определенная таким путем зависимость $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ от потенциала ψ показана на рис. 8.15. Используем ее для расчета $\partial\gamma/\partial\alpha_1$.

Из (8.4.3) вытекает уравнение

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_1} = \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_2} + \frac{d\theta}{d\theta_1} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha} - \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_2} \right) - R \frac{d\theta}{d\theta_1}, \quad (8.10.8)$$

где $R = (\partial\gamma/\partial\varphi)_{\alpha_1, \alpha_2} (d\varphi/d\alpha)$; $|R| < 0,02$ в согласно оценке, полученной в § 8.4. В области B эстанс $\partial\gamma/\partial\alpha$ и величина $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ достигают значения, близкого к 1 в. Поэтому членом $Rd\theta/d\theta_1$ можно пренебречь при условии, что $d\theta/d\theta_1$ близко по порядку к единице. Это выполнено в центральной части области B : $-1 < \psi < 2$, или $0,05$ в $< \varphi < 0,15$ в. По мере приближения к границам области B емкость $d\theta_1/d\psi$ падает, в результате чего величина $d\theta/d\theta_1$ растет. На границах области B член $Rd\theta/d\theta_1$ близок к 0,1 в.

Полученные выше соотношения (8.10.2) и (8.10.3) верны с точностью до $Rd\theta/d\theta_1$, т. е. при потенциале ψ_r значения $\partial\gamma/\partial\alpha$ и $\partial\gamma/\partial\alpha_1$, а при потенциале ψ_c значения $\partial\gamma/\partial\alpha$, $\partial\gamma/\partial\alpha_1$ и $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ различаются не более, чем на $Rd\theta/d\theta_1$. Из рис. 8.15 видно, что три такие точки — две ψ_r и одна ψ_c — лежат в центральной части области B , так что неучет члена $Rd\theta/d\theta_1$ приводит к погрешности не более 2% от максимального значения эстанса в области B . Указан-

ная погрешность не превосходит радиуса кружков, обозначающих эти точки на графике. Четвертая точка находится вблизи границы области B , $\psi_c \approx 3$, где погрешность, связанная с членом $Rd\theta/d\theta_1$, близка к 10%. В данном случае три кривые проходят не через точку, как это следовало из (8.10.3), а через круг с радиусом 0,1 ϵ . С указанной точностью зависимость $\partial\gamma/\partial\alpha_1$ от потенциала рассчитана по уравнению (8.10.8) без последнего члена. При этом использованы $\partial\gamma/\partial\alpha_2$, определенное как функция от ψ уравнением (8.10.5), и $\partial\gamma/\partial\alpha$, известное как функция от ψ из опыта (рис. 8.15).

§ 8.11. ЭФФЕКТ ВНУТРЕННЕГО ПЕРЕХОДА

В отличие от адсорбции водорода извне процесс $H_e \rightleftharpoons H_m$ замкнут в пределах межфазного слоя. Ранее он не был известен, что связано с трудностью его выделения на фоне адсорбции водорода. Расход тока, неизбежный в любом процессе, вызванном изменением ϕ , здесь много меньше расхода на разряд ионов H^+ . Рост эстанса с частотой при $+0,1 \epsilon$ исключает адсорбцию водорода из числа возможных причин этого явления. К переходу $H_e \rightleftharpoons H_m$ метод эстанса чувствителен благодаря тому, что вклады двух видов водорода в поверхностное натяжение в общем случае различны, $\partial\gamma/\partial\alpha_1 \neq \partial\gamma/\partial\alpha_2$. Пик эстанса, вызванный эффектом внутреннего перехода (рис. 1.1, a и b , $\phi = +0,1 \epsilon$), описывается при достаточно большой частоте, $f \rightarrow \infty$, уравнением (8.4.10), или

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} = \left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial\phi} \right)_\alpha \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_1} - \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha_2} \right) + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\phi} \right)_{\alpha_1, \alpha_2} \right] \frac{d\phi}{dq}, \quad (8.11.1)$$

где последнее слагаемое в квадратных скобках мало.

Исключая μ из двух уравнений (8.8.9), находим изотерму внутреннего перехода, задающую в неявном виде функцию $\theta_1(\psi)$. Дифференцируя эту функцию и переходя к величинам α_1 и ϕ , получаем внутреннюю емкость

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial\phi} \right)_\alpha = \frac{QF}{RT} \left[\frac{\partial v_{21}}{\partial\phi} \right] \left[\frac{\partial v_{21}}{\partial\theta_2} - \frac{\partial v_{21}}{\partial\theta_1} + \frac{2}{\theta_2(2-\theta_2)} + \frac{1}{\theta_1(1-\theta_1)} \right], \quad (8.11.2)$$

максимум которой обусловлен монотонным изменением θ_1 с ψ ; $\alpha_{21} = v_2 - v_1$. Внутренняя емкость выражает в электрических единицах количество атомов H , участвующих в переходе без существенного потребления тока. Эффект перехода возможен лишь тогда, когда заполнения вакансий водорода в двух состояниях далеки от предельных значений. Этим подтверждается вывод о том, что адсорбция H_e не заканчивается до и во время адсорбции H_m .

Из (8.11.1) следует, что пик эстанса должен быть срезан в точке, где $\partial\gamma/\partial\alpha_1 = \partial\gamma/\partial\alpha_2$. Там же через нуль проходит интенсивная компонента эстанса, описываемая уравнением (8.4.10). По расчету (рис. 8.15) эта точка находится перед уступом кривой эстанса, при $+0,09 \epsilon$. Наблюдаемый пик эстанса, действительно, круто обрывается в этой точке; в ней же прекращается зависимость эстанса от частоты в звуковом диапазоне (рис. 1.1). Это — еще одно экспериментальное подтверждение теории, на основе которой вклады $\partial\gamma/\partial\alpha_1$ и $\partial\gamma/\partial\alpha_2$ были определены из данных о равновесном эстансе.

Оба эффекта — перерыва адсорбции и внутреннего перехода — автономны. Из существования одного из них не следует с необходимостью существование другого. Для эффекта перерыва адсорбции достаточно, чтобы уровни энергии в системе изотерм (8.8.9) были функциями двух заполнений: $v_1 = v_1(\theta_1, \theta_2)$, $v_2 = v_2(\theta_1, \theta_2)$. Для эффекта внутреннего перехода достаточно, чтобы разность уровней энергии зависела от потенциала; $v_2 - v_1 = v_{21}(\psi)$. Пик эстанса — проявление прямого влияния потенциала на состояние адсорбированного водорода.

Для расчета внутренней емкости по данным эстанса воспользуемся уравнением (8.4.10), откуда

$$\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \varphi}\right)_\alpha = \left[\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}\right)_{\alpha_1, \alpha_2}\right] / \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_2}\right]. \quad (8.11.3)$$

Найдем величину внутренней емкости при потенциале пика эстанса ($\varphi_p = +0,1$ в, $\psi_p = -0,02$). Для интенсивной компоненты эстанса при этом потенциале было найдено значение (7.4.7), откуда $(\partial \gamma / \partial \varphi)_\alpha = -0,16 \mathcal{D} (dq/d\varphi)_0$. Из рис. 8.15 находим при $\psi = \psi_p$ значения $\partial \gamma / \partial \alpha_1 = 0,13 \mathcal{D}$, $\partial \gamma / \partial \alpha_2 = 1,23 \mathcal{D}$. Подставим эти данные в формулу (8.11.3). Согласно оценке, приведенной в конце § 8.4, $(\partial \gamma / \partial \varphi)_{\alpha_1 \alpha_2} < 0,02 \mathcal{D} (dq/d\varphi)_0$; пренебрегая этим членом, мы вносим в результат ошибку не более 20%. Производя расчет, находим

$$(\partial \alpha_1 / \partial \varphi)_\alpha = 0,15 (dq/d\varphi)_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ ф/см}^2 \text{ при } \varphi = \varphi_p. \quad (8.11.4)$$

НАТЯЖЕНИЕ ШЕРОХОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В отличие от микроструктуры поверхности — расположения отдельных атомов и вакансий — ее макрорельеф может быть различным при одних и тех же свойствах поверхности. Например, и гладкая и шероховатая поверхности кристалла с кубической решеткой могут быть построены с помощью одной только грани (100). В обоих случаях поверхностное натяжение одинаково; различны напряжения, вызванные им в основной массе твердого тела. Из-за этого различны чувствительности прибора при регистрации изменений поверхностного натяжения на гладкой и шероховатой поверхностях. Ниже выясняется влияние геометрии поверхности на эту разницу.

Во многих случаях изменение рельефа поверхности кристаллических тел не отражается на состоянии межфазного слоя благодаря тому, что его толщина мала по сравнению с размерами элементов, из которых составлена поверхность. Если роль элементов выполняют разные кристаллографические грани, то измеряются средние характеристики межфазного слоя. Уравнение (2.1.2) остается точным также и для средних величин. В данных условиях оно связывает измеряемую на опыте равнодействующую поверхностного натяжения твердого тела и среднюю по поверхности плотность заряда. В случае гладкого поликристаллического образца входящая в это уравнение деформация поверхности легко определима. В настоящей главе рассматривается шероховатый образец, у которого элементы поверхности с разными свойствами распределены независимо от участков поверхности с разными наклонами. Он эквивалентен шероховатому образцу, все точки поверхности которого характеризуются средними физико-химическими параметрами гладкого поликристаллического образца.

На естественную границу между микроструктурой и макрорельефом поверхности указывает ряд опытов. Например, увеличение фактора шероховатости платины от 1,5 до 8 оставляет без значительных изменений сложную форму кривой эстанс—потенциал в водородной области потенциалов, влияя в основном на масштаб кривой.

При определенных условиях, например на платине в двойнослойной области потенциалов, эстанс чувствителен к внутренним напряжениям. Это указывает возможный способ оценки постоянной составляющей поверхностного натяжения, которая ответственна за напряжения в неровностях развитой поверхности.

Взаимно обратные эффекты — изменение поверхностного натяжения и упругое заряджение межфазного слоя — подвержены влиянию шероховатости в равной мере. Это приводит к полезному сочетанию двух разных способов оценки роли шероховатости. Один из них связан с отысканием равнодействующей натяжения, а второй — с отысканием приращения площади шероховатой поверхности при упругой деформации.

§ 9.1. ПРИРАЩЕНИЯ НАТЯЖЕНИЙ И ПЛОЩАДЕЙ

Рассмотрим твердое тело в форме прямоугольной пластины. Пусть исследуемая поверхность раздела совпадает с одной из сторон пластины либо проходит внутри пластины, в среднем параллельно ее сторонам. В результате изменения внешних условий, например разности потенциалов по обе стороны границы раздела, поверхностное натяжение на этой границе меняется. Если пластина не закреплена, то это приводит к изменению ее размеров. Введем декартовы координаты: ось x направим по ширине пластины, ось y — по длине, ось z — по толщине. Пусть пластина растягивается внешней силой K вдоль оси y . Для определенности силу K будем считать равномерно распределенной по соответствующим торцам пластины. Это соблюдается, например, для центрального отрезка достаточно длинной пластины, растягиваемой любым способом. На поверхности раздела $z = z(x, y)$ зададим систему ортогональных криволинейных координат ξ и η . Если поверхность раздела кусочно-гладкая, то координаты ξ и η определены на каждом из ее гладких участков. Пусть $P(\xi, \eta)$ — некоторая точка поверхности раздела, а $Q(y)$ — точка на подвижном торце пластины, тогда как противоположный торец фиксирован в начале отсчета y . Через точку P проходят две координатные линии в направлениях ξ ($\eta = \text{const}$) и η ($\xi = \text{const}$). Отрезки этих кривых линий, ограниченные размерами поверхности раздела (либо ее гладких кусков) имеют определенную протяженность. Их длины также обозначим через ξ и η .

Малая деформация поверхности раздела в точке P при изменении силы K на ΔK составляет

$$\Delta \xi = G_{\xi}(P) \Delta K, \quad \Delta \eta = G_{\eta}(P) \Delta K, \quad (9.1.1)$$

где

$$G_{\xi}(P) = \frac{\partial \xi}{\partial K}, \quad G_{\eta}(P) = \frac{\partial \eta}{\partial K} \quad (9.1.2)$$

причем производные берутся в условиях, когда все прочие нагрузки, действующие на пластину, постоянны. Пусть в точке P действует сила N , один раз в направлении ξ , другой раз в направлении η . Изменение силы N на ΔN в указанных случаях приводит к изменению длины пластины на

$$\Delta y_{\xi} = G_{\xi}(P) \Delta N \quad \text{и} \quad \Delta y_{\eta} = G_{\eta}(P) \Delta N \quad (9.1.3)$$

соответственно. Величины $G_{\xi}(P)$ и $G_{\eta}(P)$ имеют здесь те же значения, что и в (9.1.1) в силу принципа взаимности перемещений. Для обозначения бесконечно малых приращений мы пользуемся двумя символами — Δ и d , что упрощает запись некоторых формул.

Найдем, как меняется площадь элемента поверхности $d\xi d\eta$ при действии силы ΔK . Стороны $d\xi$ и $d\eta$ удлиняются на

$$\Delta(d\xi) = \Delta K [G_{\xi}(\xi + d\xi, \eta) - G_{\xi}(\xi, \eta)] = \Delta K \frac{\partial G_{\xi}}{\partial \xi} d\xi, \quad (9.1.4)$$

$$\Delta(d\eta) = \Delta K [G_{\eta}(\xi, \eta + d\eta) - G_{\eta}(\xi, \eta)] = \Delta K \frac{\partial G_{\eta}}{\partial \eta} d\eta. \quad (9.1.5)$$

Изменение площади $d\Omega = d\xi d\eta$ составляет

$$\Delta(d\Omega) = d\xi \Delta(d\eta) + d\eta \Delta(d\xi) = \Delta K \left(\frac{\partial G_{\xi}}{\partial \xi} + \frac{\partial G_{\eta}}{\partial \eta} \right) d\xi d\eta. \quad (9.1.6)$$

Отсюда приращение всей площади шероховатой поверхности, вызванное

приращением силы K ,

$$\Delta\Omega = \Delta K \iint_{\Omega} \left(\frac{\partial G_{\xi}}{\partial \xi} + \frac{\partial G_{\eta}}{\partial \eta} \right) d\xi d\eta. \quad (9.1.7)$$

Интегрирование проводится по всей шероховатой поверхности. Площадь, занятую линиями излома поверхности, можно считать равной нулю. Их вклад в интеграл также равен нулю.

Найдем теперь смещение торца пластины (точка Q) в результате изменения поверхностного натяжения на величину $\Delta\gamma$. Вновь рассмотрим прямоугольный элемент поверхности $d\xi d\eta$. Его вершины обозначим $P_1(\xi, \eta)$, $P_2(\xi, \eta + d\eta)$, $P_3(\xi + d\xi, \eta + d\eta)$, $P_4(\xi + d\xi, \eta)$. К стороне P_1P_2 длиной $d\eta$ приложена сила $\Delta\gamma d\eta$. Вызванное ею смещение точки Q составляет, согласно (9.1.3),

$$d(\Delta y_{\xi})_{12} = -G_{\xi}(\xi, \bar{\eta}) \Delta\gamma d\eta, \quad (9.1.8)$$

где $\bar{\eta} = \eta + 1/2 d\eta$. Аналогично определяются вклады сторон P_3P_4 , P_1P_4 , P_2P_3 :

$$d(\Delta y_{\xi})_{34} = +G_{\xi}(\xi + d\xi, \bar{\eta}) \Delta\gamma d\eta, \quad (9.1.9)$$

$$d(\Delta y_{\eta})_{14} = -G_{\eta}(\bar{\xi}, \eta) \Delta\gamma d\xi, \quad (9.1.10)$$

$$d(\Delta y_{\eta})_{23} = +G_{\eta}(\bar{\xi}, \eta + d\eta) \Delta\gamma d\xi. \quad (9.1.11)$$

Смещение точки Q , вызванное действием поверхностного натяжения по всему периметру элемента $d\xi d\eta$ составляет, таким образом,

$$d(\Delta y) = [G_{\xi}(\xi + d\xi, \bar{\eta}) - G_{\xi}(\xi, \bar{\eta})] \Delta\gamma d\eta + [G_{\eta}(\bar{\xi}, \eta + d\eta) - G_{\eta}(\bar{\xi}, \eta)] \Delta\gamma d\xi, \quad (9.1.12)$$

или

$$d(\Delta y) = \left(\frac{\partial G_{\xi}}{\partial \xi} + \frac{\partial G_{\eta}}{\partial \eta} \right) \Delta\gamma d\xi d\eta. \quad (9.1.13)$$

Так как разности

$$\frac{\partial G_{\xi}}{\partial \xi}(\xi, \bar{\eta}) - \frac{\partial G_{\xi}}{\partial \xi}(\xi, \eta) = \frac{1}{2} \frac{\partial G_{\xi}}{\partial \xi} \frac{\partial G_{\xi}}{\partial \eta} d\eta \quad (9.1.14)$$

и

$$\frac{\partial G_{\eta}}{\partial \eta}(\bar{\xi}, \eta) - \frac{\partial G_{\eta}}{\partial \eta}(\bar{\xi}, \eta + d\eta) = \frac{1}{2} \frac{\partial G_{\eta}}{\partial \eta} \frac{\partial G_{\eta}}{\partial \xi} d\xi \quad (9.1.15)$$

бесконечно малы, то значения производных в (9.1.13) соответствуют точке $P(\xi, \eta)$. Смещение точки Q под влиянием приращения поверхностного натяжения на всей шероховатой поверхности Ω может быть получено интегрированием (9.1.13):

$$\Delta y = \Delta\gamma \iint_{\Omega} \left(\frac{\partial G_{\xi}}{\partial \xi} + \frac{\partial G_{\eta}}{\partial \eta} \right) d\xi d\eta. \quad (9.1.16)$$

Деля (9.1.7) на (9.1.16), получаем

$$\Delta\Omega/\Delta y = \Delta K/\Delta\gamma. \quad (9.1.17)$$

Здесь ΔK и $\Delta\gamma$ не зависят друг от друга. Из (9.1.17) следует, что если ΔK и $\Delta\gamma$ взяты в некотором отношении, которое может быть совершенно произвольным, то таким же получится измеренное на опыте отношение между величинами $\Delta\Omega$ и Δy , которые обусловлены силами соответственно ΔK и $\Delta\gamma$. При-

чинно-следственные связи в этом случае можно записать так:

$$\Delta K \rightarrow \Delta \Omega,$$

(9.1.18)

$$\Delta \gamma \rightarrow \Delta y.$$

Формула (9.1.17) приобретает новый смысл, если величины ΔK и $\Delta \gamma$ связаны друг с другом. Пусть ΔK — сила реакции, противодействующая сдвигу торцов пластины при изменении поверхностного натяжения на $\Delta \gamma$. Тогда соответствие возникает и между величинами $\Delta \Omega$ и Δy : $\Delta \Omega$ — это изменение площади шероховатой поверхности, вызванное удлинением пластины на Δy путем растяжения за два противоположных торца. То, что из соответствия между ΔK и $\Delta \gamma$ вытекает соответствие между $\Delta \Omega$ и Δy , можно показать следующим образом. Согласно (9.1.18), изменение натяжения на $\Delta \gamma$ вызывает сокращение пластины вдоль оси y на Δy . Силу ΔK мы выбираем такой, чтобы она восстановила прежнюю длину пластины. Будучи приложена к двум торцам пластины, эта сила вызывает удлинение пластины на ту же самую величину Δy , на которую пластина сократилась под действием $\Delta \gamma$. Но, согласно (9.1.18), ΔK изменяет площадь шероховатой поверхности на $\Delta \Omega$. Таким образом, в данных условиях $\Delta \Omega$ — это изменение площади, вызванное изменением длины пластины на Δy . Поэтому формула (9.1.17) справедлива также при следующем соответствии:

$$\begin{array}{cc} \Delta K & \Delta \Omega \\ \uparrow & \uparrow \\ \Delta \gamma & \Delta y \end{array}.$$

(9.1.19)

Это означает, что сила реакции (воспринимаемая измерительным прибором) так относится к вызвавшему ее приращению поверхностного натяжения, как изменение площади поверхности относится к вызвавшему его удлинению пластины.

Ровная плоская поверхность — частный случай шероховатой поверхности. Поэтому и для нее справедлива формула (9.1.17)

$$\Delta \Omega_0 / \Delta y = \Delta K / \Delta \gamma_0,$$

(9.1.20)

где Ω_0 и γ_0 обозначают площадь и натяжение ровной поверхности (в отличие от Ω и γ). Левую и правую части равенства (9.1.20) легко вычислить отдельно:

$$\Delta K / \Delta \gamma_0 = b(1 - \nu), \quad \Delta \Omega_0 / \Delta y = b(1 - \nu).$$

Здесь ν — коэффициент Пуассона; b — ширина пластины; рассматриваются натяжение γ_0 и площадь Ω_0 одной стороны пластины. Применим полученные результаты к пластине, у которой одна сторона шероховатая (γ , Ω), а другая ровная (γ_0 , Ω_0). Удлинение пластины на Δy дает приращения площадей: $\Delta \Omega$ на шероховатой стороне и $\Delta \Omega_0$ на ровной. Выберем $\Delta \gamma$ и $\Delta \gamma_0$ так, чтобы порознь они давали одну и ту же силу реакции ΔK . Такое соответствие позволяет назвать натяжение $\Delta \gamma_0$ плоской равнодействующей натяжения $\Delta \gamma$. На основании (9.1.17) и (9.1.20) можно записать одновременно

$$\Delta K / \Delta \gamma_0 = \Delta \Omega_0 / \Delta y, \quad \Delta K / \Delta \gamma = \Delta \Omega / \Delta y,$$

(9.1.21)

причем в обоих равенствах Δy и ΔK одни и те же. Деля первое равенство на второе, получим, что

$$\Delta \gamma / \Delta \gamma_0 = \Delta \Omega_0 / \Delta \Omega$$

(9.1.22)

— отношение поверхностного натяжения на шероховатой поверхности к эквивалентному ему (по действию на измерительный прибор) поверхностному натяжению на гладкой поверхности равно отношению приращений площадей гладкой и шероховатой поверхностей при одной и той же дефор-

мации твердого тела. Полученные здесь результаты справедливы для изотропной поверхности (§ 4.1).

В то же время допустимо, чтобы форма этой поверхности — ее шероховатость — была анизотропной, например параллельные борозды вдоль всей поверхности. У изотропной шероховатости все направления вдоль усредняющей ее плоскости одинаковы. Если шероховатость анизотропна, то отношение $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$ зависит от того, в каком направлении растягивается пластина и закреплены ли ее боковые стороны. Такое же влияние закрепление должно оказывать на отношение сил реакции, измеряемых при изменении поверхностного натяжения на шероховатой и гладкой поверхностях. В случае анизотропной шероховатости плоская равнодействующая поверхностного натяжения различна во взаимно перпендикулярных направлениях, γ_1 и γ_2 . Так как от характера закрепления эти значения не зависят, то в данном случае закрепление определяет вес, с которым γ_1 и γ_2 входят в силу K . Чтобы исключить влияние одного из них (с целью выделить другое), необходимо фиксировать размер пластины в направлении этого γ_k ($k = 1, 2$). Пусть, например, рассматривается длинная пластина с поперечными бороздами на поверхности. Чтобы определить γ_k , действующее вдоль пластины, необходимо фиксировать ширину пластины (т. е. длину борозд). Если это не сделано, то в уравнение (9.1.22) в качестве γ_0 входит некоторое эффективное значение. Уравнение (9.1.22) полезно тем, что при любом закреплении оно позволяет перейти от равнодействующей γ_0 к истинному значению γ , если для того же закреплении известно $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$.

У изотропно шероховатой поверхности $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$ не зависит от направления, в котором растягивается пластина; сохранить ширину пластины можно в два этапа — сначала растягивая пластину за два противоположных торца, а затем увеличивая ее ширину с тем, чтобы компенсировать эффект поперечного сжатия. Обе эти деформации в отдельности дают одно и то же $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$. По этой же причине значение $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$ для изотропно шероховатой поверхности может быть найдено путем двустороннего растяжения пластины, увеличивающего ее размеры во всех направлениях одинаково. Это находится в соответствии с тем, что плоская равнодействующая поверхностного натяжения у такой поверхности одинакова по всему периметру пластины¹. Если изотропная поверхность состоит из большого числа одинаковых анизотропно шероховатых элементов, по-разному ориентированных, то величину $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$ достаточно вычислить для одного такого элемента, так как при двустороннем растяжении элементы с разной ориентацией дают одинаковый вклад в изменение площади Ω . Если кроме ориентации различны и размеры отдельных элементов, то на величине $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$ это не отражается.

§ 9.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ФАКТОР ШЕРОХОВАТОСТИ

Из результатов предыдущего параграфа следует, что коэффициент перехода от данных на шероховатой поверхности к данным на ровной одинаков у обоих взаимно обратных эффектов — изменения поверхностного натяже-

¹ Согласно определению поверхностного натяжения твердого тела (§ 4.3), его действие на прямоугольную пластину может быть компенсировано приложенными извне силами, которые не меняют прямоугольную форму пластины, в частности силой, удлиняющей пластину при постоянной ее ширине. Любая малая деформация пластины, оставляющая пластину прямоугольной, может быть представлена как суперпозиция элементарных деформаций, каждая из которых совершается при постоянных длине либо ширине пластины. В случае изотропной шероховатости такие элементарные деформации, совершенные в разных направлениях, эквивалентны друг другу по степени воздействия на поверхность пластины и дают одно и то же значение $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$. Следовательно, в этом случае одно и то же значение $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$ получится при суммарной деформации независимо от того, одинакова она в обоих взаимно перпендикулярных направлениях или нет.

ния твердого тела с потенциалом и упругого заряжения межфазного слоя:

$$d\gamma_0/d\gamma = d\Omega/d\Omega_0 = \beta. \quad (9.2.1)$$

Непосредственно рассчитать равнодействующую $\Delta\gamma_0$ натяжения $\Delta\gamma$ на шероховатой поверхности значительно сложнее, чем рассчитать приращения площадей $\Delta\Omega$ и $\Delta\Omega_0$ при заданной деформации. Поскольку результат в обоих случаях должен быть одним и тем же, то расчет $d\Omega/d\Omega_0$ и последующее применение формулы (9.2.1) представляется наиболее целесообразным способом определения $d\gamma_0/d\gamma$ — коэффициента, важного для приложений метода астанса.

Величину

$$\beta = d\Omega/d\Omega_0, \quad (9.2.2)$$

представляющую собой отношение приращений площадей шероховатой и ровной поверхностей, мы называем дифференциальным фактором шероховатости (диффактором) — в отличие от фактора шероховатости

$$\alpha = \Omega/\Omega_0, \quad (9.2.3)$$

равного отношению самих площадей. Задача настоящего параграфа — найти зависимость β от α для некоторых типов шероховатости.

Пусть твердое тело имеет форму параллелепипеда с ребрами, направленными вдоль осей x (ширина), y (длина), z (толщина). Пусть шероховатая поверхность раздела заключена внутри твердого тела, является однозначной функцией координат x и y

$$z = z(x, y), \quad (9.2.4)$$

и параллельна грани xy параллелепипеда в том смысле, что ее расстояние до этой грани постоянно с точностью до высоты неровностей, считающейся малой величиной.

Фактор шероховатости α — отношение площади некоторого участка поверхности $z(x, y)$ к площади той области на плоскости xy , в которую этот участок проектируется. Если участок мал, то α принимает локальное значение, обратное косинусу угла между внешней нормалью к поверхности и осью z :

$$\alpha = \sqrt{1 + (\partial z/\partial x)^2 + (\partial z/\partial y)^2}. \quad (9.2.5)$$

Пусть D — область, в которую проектируется вся поверхность. Тогда

$$\Omega = \iint_D \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2} dx dy, \quad (9.2.6)$$

$$\Omega_0 = \iint_D dx dy. \quad (9.2.7)$$

Из $\Omega = \alpha\Omega_0$ следует

$$\Delta\Omega = \alpha\Delta\Omega_0 + \Omega_0\Delta\alpha. \quad (9.2.8)$$

Для определения $\Delta\Omega$ необходимо найти приращение фактора шероховатости α при деформации. Пусть твердое тело, анизотропное по механическим свойствам, растягивается вдоль оси x . Относительную деформацию вдоль x обозначим r . Тогда в направлениях y и z относительные размеры тела изменятся на $-\eta r$, $-\zeta r$, где η и ζ — некоторые постоянные (у изотропного тела одинаковые и равные коэффициенту Пуассона ν).

Деформация эквивалентна преобразованию координат:

$$\begin{cases} \bar{x} = x(1+r), \\ \bar{y} = y(1-\eta r), \\ \bar{z} = z(1-\zeta r). \end{cases} \quad (9.2.9)$$

Отсюда и из (9.2.5) для нового значения фактора шероховатости получим

$$\begin{aligned} \alpha + \Delta\alpha &= \sqrt{1 + \left(\frac{\partial \bar{z}}{\partial \bar{x}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{z}}{\partial \bar{y}}\right)^2} = \\ &= \sqrt{1 + \left(\frac{1-\zeta r}{1+r}\right)^2 \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{1-\zeta r}{1-\eta r}\right)^2 \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2}. \end{aligned} \quad (9.2.10)$$

Разложим (9.2.10) в ряд по степеням r , вычтем α и оставим члены, не выше первого порядка малости относительно r :

$$\Delta\alpha = r \frac{(\eta - \zeta) v^2 - (1 + \zeta) u^2}{\sqrt{1 + u^2 + v^2}}, \quad (9.2.11)$$

где использованы обозначения

$$\partial z / \partial x = u, \quad \partial z / \partial y = v. \quad (9.2.12)$$

При заданном α его приращение $\Delta\alpha$ зависит от ориентации данного участка поверхности относительно направления, в котором растягивается параллелепипед. Нормаль к поверхности, заданной в неявном виде $F(x, y, z) = 0$, раскладывается по ортам $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ следующим образом:

$$\nabla F = \frac{\partial F}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial F}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial F}{\partial z} \mathbf{k}. \quad (9.2.13)$$

Отсюда для поверхности $z = f(x, y)$

$$\nabla F = -u\mathbf{i} - v\mathbf{j} + \mathbf{k}. \quad (9.2.14)$$

При фиксированном $\alpha = \sqrt{1 + u^2 + v^2}$, т. е. при постоянном наклоне нормали к плоскости xy , ориентация поверхности в данной точке определяется направлением проекции нормали на плоскость xy :

$$(\nabla F)_{xy} = -u\mathbf{i} - v\mathbf{j}. \quad (9.2.15)$$

Обозначим через θ угол между вектором $-(\nabla F)_{xy}$ и осью x :

$$\theta = \arctg(v/u). \quad (9.2.16)$$

Тогда из

$$\begin{cases} u^2 + v^2 + 1 = \alpha^2, \\ v/u = \tg \theta \end{cases} \quad (9.2.17)$$

следует

$$\begin{cases} u = \sqrt{\alpha^2 - 1} \cos \theta, \\ v = \sqrt{\alpha^2 - 1} \sin \theta. \end{cases} \quad (9.2.18)$$

Подстановка (9.2.18) приводит (9.2.11) к виду

$$\Delta\alpha = r \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha} [(\eta - \zeta) \sin^2 \theta - (\zeta + 1) \cos^2 \theta]. \quad (9.2.19)$$

Используя это выражение и

$$\Delta\Omega_0 = \Omega_0 r (1 - \eta), \quad (9.2.20)$$

получим, согласно (9.2.8),

$$\Delta\Omega = r\Omega_0 \left\{ \tilde{\alpha} (1 - \eta) + \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha} [(\eta - \zeta) \sin^2 \theta - (\zeta + 1) \cos^2 \theta] \right\}, \quad (9.2.21)$$

$$\beta_0 = \frac{\Delta\Omega}{\Delta\Omega_0} = \alpha + \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha} \frac{(\eta - \zeta) \sin^2 \theta - (\zeta + 1) \cos^2 \theta}{1 - \eta}. \quad (9.2.22)$$

Пусть шероховатая поверхность составлена из плоских кусков с одним и тем же α , но беспорядочно ориентированных — угол θ равномерно распределен в интервале $(0, 2\pi)$. Тогда в опыте измеряется среднее

$$\beta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \beta_0 d\theta. \quad (9.2.23)$$

Так как

$$\frac{\pi}{2} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta d\theta = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta d\theta = \frac{1}{2},$$

то

$$\beta = \frac{1 + 2\zeta - \eta + \alpha^2 (1 - \eta - 2\zeta)}{2\alpha (1 - \eta)}. \quad (9.2.24)$$

Для изотропного твердого тела $\zeta = \eta = \nu$ и вместо (9.2.22), (9.2.24) имеем:

$$\beta_0 = \alpha - \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \cos^2 \theta, \quad (9.2.25)$$

$$\beta = \frac{1 + \nu + \alpha^2 (1 - 3\nu)}{2\alpha (1 - \nu)}. \quad (9.2.26)$$

Из этих формул видно, что при растяжении параллелепипеда заключенная внутри него шероховатая поверхность не всегда увеличивается по площади. При определенных условиях растяжение, наоборот, уменьшает площадь шероховатой поверхности, на что указывают отрицательные значения β :

$$\beta \leq 0 \quad \text{при } \alpha \geq \alpha_c = \sqrt{\frac{1 + \nu}{3\nu - 1}} \quad \text{и } \nu > \frac{1}{3}. \quad (9.2.27)$$

Рассмотрим специальный вид шероховатости — борозды поперек направления, в котором растягивается параллелепипед. Этому соответствует $\theta = 0$ в формуле (9.2.25):

$$\beta_0 = \tilde{\alpha} - \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha} \frac{1 + \nu}{1 - \nu}, \quad (9.2.28)$$

откуда

$$\beta_0 \leq 0 \quad \text{при } \tilde{\alpha} \geq \alpha_{c0} = \sqrt{\frac{1 + \nu}{2\nu}}. \quad (9.2.29)$$

Например, при $\nu = 0,44$ (свинец, платина) β_0 проходит через нуль при $\alpha = 1,28$, что соответствует углу наклона участков 39° .

Пусть теперь α различно в разных точках поверхности и известно распределение $p(\alpha)$, указывающее долю площади на плоскости xu , приходящуюся на каждое из значений α . Изменение площади шероховатой поверхности составляет

$$\Delta\hat{\Omega} = \int_1^\infty \Delta\Omega(\alpha) p(\alpha) d\alpha. \quad (9.2.30)$$

Так как $\Delta\Omega_0$ от α не зависит, то

$$\bar{\beta} = \frac{\Delta\Omega}{\Delta\Omega_0} = \int_1^{\infty} \frac{\Delta\Omega(\alpha)}{\Delta\Omega_0} p(\alpha) d\alpha = \int_1^{\infty} \beta(\alpha) p(\alpha) d\alpha, \quad (9.2.31)$$

причем $\beta(\alpha)$ определяется формулами (9.2.24), (9.2.26). Найдем распределение $p(\alpha)$ для случая, когда $u = \partial z / \partial x$ и $v = \partial z / \partial y$ распределены по нормальному закону с нулевым средним:

$$p(u) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right), \quad p(v) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{v^2}{2\sigma^2}\right). \quad (9.2.32)$$

Вероятность того, что фактор шероховатости не превышает значения α , равна

$$\begin{aligned} P(\alpha) &= \iint_{\sqrt{1+u^2+v^2} \leq \alpha} p(u) p(v) du dv = \\ &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \iint_{\sqrt{1+u^2+v^2} \leq \alpha} \exp\left(-\frac{u^2+v^2}{2\sigma^2}\right) du dv. \end{aligned} \quad (9.2.33)$$

Введем полярные координаты

$$u = \rho \cos \varphi, \quad v = \rho \sin \varphi, \quad du dv \sim \rho d\rho d\varphi. \quad (9.2.34)$$

Тогда

$$\begin{aligned} P(\alpha) &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_0^{\sqrt{\alpha^2-1}} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{\rho^2}{2\sigma^2}\right) \rho d\rho d\varphi = \\ &= \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{\sqrt{\alpha^2-1}} \exp\left(-\frac{\rho^2}{2\sigma^2}\right) \rho d\rho = \int_0^{\alpha^2-1/2\sigma^2} e^{-x} dx = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha^2-1}{2\sigma^2}\right) \end{aligned} \quad (9.2.35)$$

и

$$p(\alpha) = \frac{dP}{d\alpha} = \frac{\alpha}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{\alpha^2-1}{2\sigma^2}\right). \quad (9.2.36)$$

Согласно (9.2.24), $\beta(\alpha)$ является линейной комбинацией членов α и $1/\alpha$. Найдем соответствующие средние:

$$\bar{\alpha} = \int_1^{\infty} \alpha p(\alpha) d\alpha, \quad (9.2.37)$$

$$I = \int_1^{\infty} \frac{1}{\alpha} p(\alpha) d\alpha. \quad (9.2.38)$$

После преобразований

$$\bar{\alpha} = 1 + \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{1/2\sigma^2} \left[1 - \Phi\left(\frac{1}{\sigma \sqrt{2}}\right) \right], \quad (9.2.39)$$

$$I = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{1/2\sigma^2} \left[1 - \Phi\left(\frac{1}{\sigma \sqrt{2}}\right) \right]. \quad (9.2.40)$$

где

$$\Phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-x^2} dx. \quad (9.2.41)$$

Сравнение (9.2.39) с (9.2.40) дает

$$I = (\bar{\alpha} - 1)/\sigma^2. \quad (9.2.42)$$

Подставляя (9.2.24) в (9.2.31) и используя (9.2.39) — (9.2.42), получим зависимость $\bar{\beta}$ от $\bar{\alpha}$:

$$\bar{\beta} = \bar{\alpha} \frac{1 - \eta - 2\xi}{2(1 - \eta)} + \frac{\bar{\alpha} - 1}{\sigma^2(\bar{\alpha})} \frac{1 + 2\xi - \eta}{2(1 - \eta)}, \quad (9.2.43)$$

где функция $\sigma(\bar{\alpha})$ определена соотношением (9.2.39). Черту над β и α далее будем опускать. Для изотропного материала ($\xi = \eta = \nu$) (9.2.43) принимает вид

$$\beta = \alpha \frac{1 - 3\nu}{2(1 - \nu)} + \frac{\alpha - 1}{\sigma^2(\alpha)} \frac{1 + \nu}{2(1 - \nu)}. \quad (9.2.44)$$

Разложим

$$\beta(\bar{\alpha}) = \alpha A + \frac{\alpha - 1}{\sigma^2(\alpha)} B, \quad (9.2.45)$$

где значения постоянных ясны из (9.2.43) и (9.2.44), в ряд по степеням $(\alpha - 1)$:

$$\beta = 1 + \frac{\partial \beta}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=1} (\alpha - 1) + \dots \quad (9.2.46)$$

Для определения $(\partial \beta / \partial \alpha)_{\alpha=1}$ введем в (9.2.39) переменную $x = 1/2\sigma^2$:

$$\alpha - 1 = \frac{1}{\sqrt{2x}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^x [1 - \Phi(\sqrt{x})], \quad (9.2.47)$$

$x \rightarrow \infty$ при $\alpha \rightarrow 1$ ($\sigma \rightarrow 0$). Воспользуемся асимптотическим представлением

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}} e^x [1 - \Phi(\sqrt{x})] = \frac{1}{\sqrt{2x}} \left\{ 1 - \frac{1}{2x} + O\left(\frac{1}{x^2}\right) \right\}, \quad (9.2.48)$$

где $O(1/x^2)$ — малая порядка $1/x^2$ при $x \rightarrow \infty$. Отсюда

$$\bar{\alpha} - 1 = \frac{1}{2x} \left[1 + O\left(\frac{1}{x}\right) \right]. \quad (9.2.49)$$

Из (9.2.45), (9.2.47), (9.2.48) и равенства $A + B = 1$

$$\beta - 1 = \frac{1}{2x} \left[A - B + O\left(\frac{1}{x}\right) \right]. \quad (9.2.50)$$

Наконец,

$$\frac{\partial \beta}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=1} = \lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{A - B + O(1/x)}{1 + O(1/x)} = A - B. \quad (9.2.51)$$

Для изотропной поверхности

$$A = \frac{1 - 3\nu}{2(1 - \nu)}, \quad B = \frac{1 + \nu}{2(1 - \nu)}, \quad (9.2.52)$$

и

$$\frac{\partial \beta}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=1} = -\frac{2\nu}{1 - \nu}. \quad (9.2.53)$$

Это же значение производная $(\partial \beta / \partial \alpha)_{\alpha=1}$ имеет и у ряда других типов шероховатости. К нему приводит, например, дифференцирование (9.2.26). Во всех рассмотренных случаях выполняется неравенство

$$\beta \leq \alpha. \quad (9.2.54)$$

§ 9.3. ВНЕШНЯЯ И ВНУТРЕННЯЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Зависимости β от α получены в предыдущем параграфе для разделяющей поверхности, заключенной внутри однородного по механическим свойствам твердого тела. Такой поверхностью является граница раздела между двумя областями твердого тела с разными электрофизическими, но близкими механическими характеристиками, либо весьма тонкий слой инородного вещества внутри твердого тела, параметры которого одинаковы во всех точках за пределами границы раздела. В этих случаях при равномерном растяжении твердого тела вдоль разделяющей поверхности деформации одинаковы во всех точках вблизи этой поверхности. Положение меняется, если разделяющей поверхностью служит неровная поверхность твердого тела, окруженного жидкостью либо газом. При растяжении твердого тела деформация вблизи такой поверхности уже не однородна. Поэтому при одной и той же геометрии поверхности значения дифференциального фактора шероховатости β различны у внутренней (β^{in}) и внешней (β^{ex}) поверхностей раздела, несмотря на то что фактор шероховатости у этих поверхностей одинаков. Ниже на примере некоторых типов шероховатости мы покажем, что выполняются неравенства

$$\beta^{in} \leq \beta^{ex}, \quad (9.3.1)$$

$$\beta^{ex} \leq \bar{\alpha}. \quad (9.3.2)$$

Последнее ввиду (9.3.1) является более сильным, чем неравенство

$$\beta^{in} \leq \bar{\alpha}, \quad (9.3.3)$$

эквивалентное неравенству (9.2.54). Эти соотношения справедливы независимо от того, изотропна шероховатость или нет.

Рассмотрим пластину с шероховатостью пилообразного профиля. Пусть неровности на поверхности пластины имеют вид одинаковых параллельных ребер, поперечное сечение которых представляет собой равнобедренный треугольник. Фактор шероховатости такой поверхности

$$\alpha = 1/\cos \psi, \quad (9.3.4)$$

где ψ — угол между основанием и боковой стороной треугольника. Вычислим дифференциальный фактор шероховатости β для такой поверхности в случаях, когда шероховатость изотропна и анизотропна. В первом случае поверхность состоит из большого числа случайно ориентированных участков с шероховатостью указанного типа (картина, близкая к той, которую дают кристаллиты, выходящие на поверхность поликристаллического образца [222—225]). Форма участков произвольна, размеры участков значительно превосходят высоту ребер и расстояние между их вершинами. Независимо от направления растяжения такая поверхность характеризуется одним значением диффактора β (§ 9.1). Во втором случае ребра сохраняют одно направление вдоль всей поверхности. В зависимости от ориентации ребер и условий закрепления образца диффактор в этом случае принимает различные значения. Для определенности будем считать, что деформация вдоль поверхности производится путем растяжения длинной пластины.

Значения β , полученные при фиксированной ширине пластины, обозначим $\tilde{\beta}$. Для указания ориентации ребер используем угол θ между их направлением и направлением, перпендикулярным растяжению, β_θ (как в предыдущем параграфе). Тогда β_0 — значение, полученное при удлинении пластины с поперечными ребрами в условиях, когда с боков пластина свободна (например, лента, растягиваемая за концы); $\beta_{\pi/2}$ — то же самое, но для ребер, идущих вдоль пластины; $\tilde{\beta}_0$ и $\tilde{\beta}_{\pi/2}$ — аналогичные величины, но полученные

в условиях, когда ширина пластины в процессе растяжения не меняется (фиксирована скользящими связями). Значение β в случае изотропной шероховатости и значения β_0 , $\beta_{\pi/2}$, $\tilde{\beta}_0$, $\tilde{\beta}_{\pi/2}$ в случае анизотропной шероховатости указывают, во сколько раз изменяется показание прибора, регистрирующего колебания поверхностного натяжения, если вместо гладкой пластины используется шероховатая пластина с теми же физическими свойствами поверхности и с той же амплитудой колебаний поверхностного натяжения.

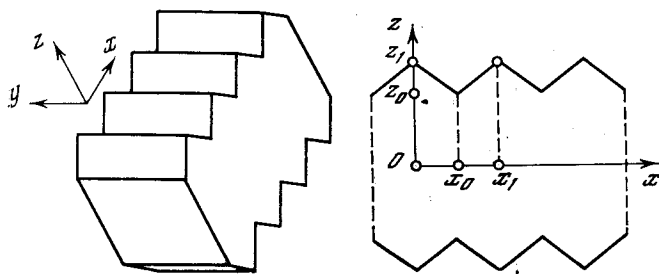


Рис. 9.1. Элемент пластины с одинаковыми профилями шероховатости на обеих сторонах

Рис. 9.2. Сечение шероховатой пластины

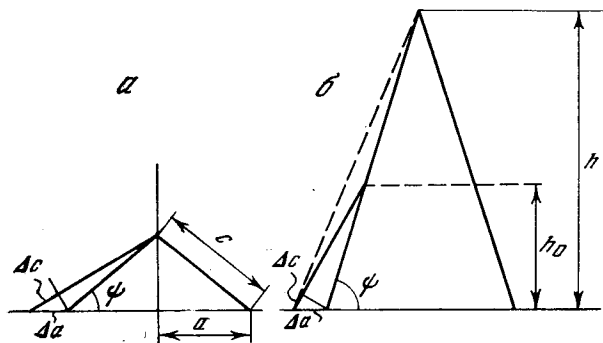


Рис. 9.3. Изменение профиля шероховатости с малым (а) и большим (б) фактором α при упругом удлинении пластины

Как мы увидим ниже, это изменение на практике обычно незначительно — коэффициент β для изотропной шероховатости близок к единице даже при $\alpha \gg 1$, т. е. шероховатость не вносит существенных искажений в измерения, проводимые методом эстанса.

Найдем β на изотропной шероховатой поверхности путем растяжения анизотропного элемента одинаково во всех направлениях. Для этого рассмотрим прямоугольную пластину, на обеих поверхностях которой ребра расположены симметрично — одно под другим — и направлены поперек пластины. Будем считать, что размеры шероховатости — высота ребер и их ширина — малы по сравнению с длиной, шириной и толщиной пластины. Растяжение такой пластины в длину не искривляет вертикальных плоскостей, проходящих внутри пластины параллельно боковым граням, если эти плоскости удалены от краев пластины на расстояние, много большее размера неровностей. Поэтому вместо пластины можно рассматривать ее внутреннюю прямоугольную часть, огранка которой с боков сохраняется плоской при деформации (рис. 9.1, 9.2). Точность такой замены может быть сделана сколь угодно высокой путем увеличения размеров пластины.

Пусть a — половина основания треугольного профиля ребра, b — длина ребра (ширина пластины), c — боковая сторона треугольного профиля, h — его высота (рис. 9.3). Рассмотрим, как меняется профиль шероховатости при упругом удлинении пластины в условиях, когда ширина пластины фиксирована. Пусть удлинение вызвано силой P , приложенной к концам

длинной пластины. Абсциссы центров впадин и выступов поверхности обозначим x_0, x_1 (рис. 9.2). Так как поперечные сечения пластины $x = x_0, x = x_1$ совпадают с плоскостями симметрии, то в них отсутствуют касательные напряжения. При $b = \text{const}$ для этих сечений могут быть записаны уравнения

$$b \int_0^{z_0} \sigma_{xx}(x_0, z) dz = b \int_0^{z_1} \sigma_{xx}(x_1, z) dz = \frac{P}{2}, \quad (9.3.5)$$

$$u_{yy} = 0, \quad (9.3.6)$$

$$\sigma_{zz} = 0, \quad (9.3.7)$$

где σ_{ik} и u_{ik} ($i, k = x, y, z$) — компоненты тензоров напряжений и деформаций. Из

$$u_{yy} = \frac{1}{Y} [\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \quad (9.3.8)$$

(где Y — модуль упругости) и (9.3.6) находим

$$\sigma_{yy} = \nu \sigma_{xx} \quad (9.3.9)$$

и

$$u_{zz} = \frac{1}{Y} [\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] = -\frac{1}{Y} \nu(1 + \nu) \sigma_{xx}. \quad (9.3.10)$$

Вертикальные смещения точек профиля относительно средней плоскости пластины составляют при деформации

$$\Delta z_0 = \int_0^{z_0} u_{zz}(x_0, z) dz = -\frac{1}{Y} \nu(1 + \nu) \int_0^{z_0} \sigma_{xx}(x_0, z) dz = -\nu(1 + \nu) \frac{P}{2bY}, \quad (9.3.11)$$

$$\Delta z_1 = \int_0^{z_1} u_{zz}(x_1, z) dz = -\frac{1}{Y} \nu(1 + \nu) \int_0^{z_1} \sigma_{xx}(x_1, z) dz = -\nu(1 + \nu) \frac{P}{2bY}, \quad (9.3.12)$$

т. е.

$$\Delta z_0 = \Delta z_1 \quad (9.3.13)$$

— при растяжении пластины фиксированной ширины высота профиля шероховатости не меняется. Таким образом, удлинение половины основания профиля на Δa приводит к удлинению его стороны на

$$\Delta c = \Delta a \cos \psi = \frac{1}{\alpha} \Delta a. \quad (9.3.14)$$

Здесь использовано то, что искривление сторон треугольного профиля при упругой деформации не влияет на их длину с точностью до малой высшего порядка по сравнению с относительным изменением расстояния между вершинами треугольника. Это справедливо не только для малых углов ψ , но и для больших, когда деформация практически не затрагивает вершину профиля (рис. 9.3, б) — при условии, что высота деформируемого участка профиля сравнима с длиной его основания. В данном случае приращению площади гладкой поверхности

$$\overline{\Delta \Omega_0} = b \Delta a \quad (9.3.15)$$

(отнесенному, например, к половине ребра) соответствует приращение площади шероховатой поверхности

$$\overline{\Delta \Omega} = b \Delta c = (1/\alpha) b \Delta a. \quad (9.3.16)$$

Рассмотрим теперь изменение ширины пластины в условиях, когда на пластину не наложено никаких связей. При этом

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta c}{c} = -\nu \frac{\Delta b}{b}. \quad (9.3.17)$$

Соответствующие приращения площадей

$$\overline{\Delta\Omega}_0 = \Delta(ba) = (1 - \nu) a \Delta b, \quad (9.3.18)$$

$$\overline{\Delta\Omega} = \Delta(ca) = (1 - \nu) c \Delta b. \quad (9.3.19)$$

Увеличение длины и ширины пластины на одну и ту же относительную величину r можно произвести в две стадии: 1) увеличение ширины

$$\Delta b/b = r, \quad (9.3.20)$$

2) увеличение длины при фиксированной ширине

$$\Delta a/a = (1 + \nu)r, \quad (9.3.21)$$

где слагаемое νr компенсирует укорочение пластины на первой стадии. Подставим (9.3.20) в формулы (9.3.18), (9.3.19), а (9.3.21) — в формулы (9.3.15), (9.3.16):

$$\overline{\Delta\Omega}_0 = (1 - \nu) a b r, \quad \overline{\Delta\Omega} = (1 - \nu) c b r, \quad (9.3.22)$$

$$\overline{\Delta\Omega}_0 = (1 + \nu) a b r, \quad \overline{\Delta\Omega} = (1/\alpha)(1 + \nu) a b r. \quad (9.3.23)$$

Отсюда

$$\beta = \frac{\Delta\Omega}{\Delta\Omega_0} = \frac{\overline{\Delta\Omega} + \overline{\Delta\Omega}_0}{\overline{\Delta\Omega}_0 + \overline{\Delta\Omega}_0}, \quad (9.3.24)$$

или

$$\beta = 1/2 [(1 - \nu)\alpha + (1 + \nu)(1/\alpha)], \quad (9.3.25)$$

так как $c/a = \alpha$. Используя $\Delta b/b = -\nu r$ вместо (9.3.20), получим

$$\beta_0 = (1 + \nu) \frac{1}{\alpha} - \alpha \nu. \quad (9.3.26)$$

Деление (9.3.19) на (9.3.18) дает

$$\beta_{\pi/2} = \bar{\alpha}, \quad (9.3.27)$$

а деление (9.3.16) на (9.3.15) дает

$$\tilde{\beta}_0 = 1/\alpha. \quad (9.3.28)$$

Подстановка $\Delta b/b = r$ и $\Delta a/a = -\nu r$ в формулы (9.3.15), (9.3.16), (9.3.18), (9.3.19) приводит к

$$\tilde{\beta}_{\pi/2} = \frac{1}{1 - 2\nu} \left[(1 - \nu)\alpha - \frac{1}{\alpha} \nu \right]. \quad (9.3.29)$$

Из (9.3.25) — (9.3.27)

$$\beta = 1/2 (\beta_0 + \beta_{\pi/2}). \quad (9.3.30)$$

Функция $\beta(\alpha)$, даваемая формулой (9.3.25), принимает значение $\beta = 1$ при

$$\alpha_0 = 1 \quad \text{и} \quad \alpha_1 = (1 + \nu)/(1 - \nu). \quad (9.3.31)$$

Она достигает минимума

$$\min \beta = \sqrt{1 - \nu^2} \quad (9.3.32)$$

при

$$\alpha_{\min} = \sqrt{\frac{1+v}{1-v}}. \quad (9.3.33)$$

Например, при $v = 0,44$ (свинец, платина)

$$\alpha_1 = 2,57; \quad \alpha_{\min} = 1,60; \quad \min \beta = 0,898.$$

Из (9.3.26)

$$\beta \leq 0 \quad \text{при } \alpha \geq \sqrt{(1+v)/v}, \quad (9.3.34)$$

например, при $\alpha \geq 1,81$ ($\psi \geq 56^\circ$), если $v = 0,44$. При этих значениях α растяжение ленты с шероховатостью в виде поперечных ребер на поверхности уменьшает площадь поверхности ленты. Ввиду

$$1/\alpha \leq \alpha \quad (9.3.35)$$

из (9.3.25) следует неравенство

$$\beta \leq \alpha, \quad (9.3.36)$$

эквивалентное неравенству (9.3.2), так как речь здесь идет о внешней поверхности раздела (индекс ex опущен). Разность между β^{ex} , даваемым формулой (9.3.25), и β^{in} , даваемым для той же геометрии поверхности формулой (9.2.26), составляет

$$\beta^{ex} - \beta^{in} = \frac{v(1+v)}{2(1-v)} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \geq 0, \quad (9.3.37)$$

чем подтверждается неравенство (9.3.1).

Рассмотрим простую модель шероховатой поверхности, в которой ребра треугольного сечения заменены ребрами в виде тонких пластин с толщиной, много меньшей их высоты h . Пусть m — количество таких ребер на единицу длины (расстояние между ребрами $1/m$). Несложный расчет дает

$$\beta_0^{in} = 1 - 4 \frac{v}{1-v} mh, \quad \beta_0^{ex} = 1 - 2vmh, \quad (9.3.38)$$

или

$$\beta_0^{in} = 1 - 2 \frac{v}{1-v} (\bar{\alpha} - 1), \quad \beta_0^{ex} = 1 - v(\bar{\alpha} - 1) \quad (9.3.39)$$

ввиду

$$\alpha = 1 + 2mh, \quad (9.3.40)$$

причем $\alpha \rightarrow 1$ при $m \rightarrow 0$ и $h = \text{const}$. Отсюда вновь следует (9.3.1). Вместе с тем

$$\beta_{\pi/2}^{in} = \beta_{\pi/2}^{ex} = \bar{\alpha} \quad (9.3.41)$$

и

$$\beta^{ex} = \frac{1}{2} (\beta_0^{ex} + \beta_{\pi/2}^{ex}) = 1 + \frac{1-v}{2} (\bar{\alpha} - 1), \quad (9.3.42)$$

что при больших α близко к (9.3.25).

Представляет интерес также поверхность, составленная из участков с различными факторами шероховатости. Простейшая модель такой поверхности включает участки двух сортов — гладкие и шероховатые с фиксированной геометрией. Фактор шероховатости составной поверхности определяется соотношением между площадями участков каждого сорта. В этом случае

$$\beta(\alpha) = 1 + \frac{\beta_1 - 1}{\alpha_1 - 1} (\alpha - 1), \quad \bar{\alpha} \leq \alpha_1, \quad (9.3.43)$$

где α_1 и β_1 — фиксированные значения, соответствующие шероховатым участкам. Величина β_1 (α_1) может быть найдена по формуле (9.3.25). Пусть, например, $\alpha_1 = \sqrt{2}$, что соответствует симметричным ребрам с прямыми углами при вершинах (ступенчатая поверхность кристаллита с кубической решеткой). Для $\nu = 0,44$ (свинец) из формулы (9.3.25) получаем $\beta_1 = 0,905$. Подстановка этих значений α_1 и β_1 в формулу (9.3.43) дает

$$\beta = 1 - 0,22 (\alpha - 1), \alpha \leq \sqrt{2}. \quad (9.3.44)$$

Максимальное расхождение между этой формулой и формулой (9.3.25) достигается вблизи $\alpha = 1,2$ и составляет всего 2%.

Рассмотрим теперь поверхность, неровности которой имеют вид тонких цилиндров, закрепленных на плоскости своими основаниями (плоскость, усеянная иглами). Фактор шероховатости такой поверхности

$$\alpha = 1 + \delta 2 (l/r), \quad (9.3.45)$$

где δ — доля площади на плоскости, занимаемая основаниями цилиндров; l — длина цилиндра; r — его радиус. При любых фиксированных δ и l фактор α может быть сделан сколь угодно большим путем уменьшения r . Пусть $\delta \ll 1$. Тогда цилиндры практически не участвуют в деформации поверхности, и приращение $\Delta\Omega$ площади всей поверхности равно приращению $\Delta\Omega_0$ площади ее плоского участка:

$$\beta = 1. \quad (9.3.46)$$

Это означает, что плоская равнодействующая поверхностного натяжения γ_0 равна здесь самому поверхностному натяжению γ . Такой вывод может быть сделан и непосредственно: механические напряжения, вызванные в цилиндрах поверхностным натяжением, практически не воспринимаются основной массой твердого тела, на которую поэтому действует поверхностное натяжение только плоского участка поверхности. Длина цилиндров не влияет на величину плоской равнодействующей поверхностного натяжения.

Результат (9.3.46) остается в силе, если цилиндры заменены телами произвольной формы и размеров при условии, что они механически не связаны друг с другом и их контакт с плоским участком поверхности занимает небольшую долю его площади. Примером шероховатости такого типа может служить достаточно рыхлый осадок металла на сплошной подложке из того же металла. Обычно сама подложка тоже шероховата. Диффактор β такой поверхности равен диффактору одной только подложки, так как рыхлый осадок в рассматриваемых условиях практически не дает вклада в изменение площади поверхности при деформации. Эту поверхность можно рассматривать как суперпозицию двух типов шероховатости — с диффакторами β_1 (подложка) и β_2 (рыхлый осадок). Диффактор всей поверхности $\beta = \beta_1 \beta_2 = \beta_1$, так как $\beta_2 = 1$, согласно (9.3.46). Отсюда видно, что β не зависит от α при $\alpha > \alpha_1$, где α_1 — фактор шероховатости подложки.

При некоторых видах обработки металла, к которым, по-видимому, относится активация поверхности платины электролизом, фактор шероховатости α увеличивается вначале за счет увеличения неровности подложки, а затем за счет образования на ней рыхлого слоя. Оба процесса переходят друг в друга непрерывно в окрестности некоторого значения $\alpha = \alpha_1$. При дальнейшем увеличении α диффактор β остается неизменным, сохраняя значение $\beta \approx \beta(\alpha_1)$. Если $1 < \alpha_1 < 3$, что, по-видимому, выполняется практически во всех случаях, то $\beta(\alpha_1)$, рассчитанное по формуле (9.3.25), близко к единице (с точностью 11% при $\nu = 0,44$). Приближенное равенство $\beta \approx 1$ сохраняется до тех значений α , при которых рыхлый слой уплотняется и переходит в губчатый слепок.

§ 9.4. СУПЕРПОЗИЦИЯ ШЕРОХОВАТОСТЕЙ

Рассмотрим внешнюю шероховатую поверхность твердого тела. В ряде случаев ее рельеф можно представить в виде наложения друг на друга неровностей разных размеров. Исследуем случай, когда толщина каждого последующего слоя неровностей много меньше размеров неровностей предыдущего слоя и каждый слой изотропен, т. е. характер его рельефа одинаков во всех направлениях. При этом каждый последующий слой неровностей можно считать расположенным на поверхности, состоящей из плоских участков.

В этом случае геометрия каждого слоя неровностей однозначно определяет фактор и диффактор шероховатости относительно предыдущего слоя так, как если бы предыдущий слой был ровной поверхностью. Обозначим их значения для k -го слоя через α_k и β_k , $k = 0, 1, \dots, n$. Индекс 0 соответствует ровной поверхности (плоскость), а индекс n — последнему слою, на поверхности которого действует истинное поверхностное натяжение $\gamma_n = \gamma$. На поверхности k -го слоя действует эффективное поверхностное натяжение γ_k , равное плоской равнодействующей поверхностного натяжения γ_{k+1} , действующего на поверхности $k + 1$ -го слоя:

$$\gamma_k = \beta_{k+1} \gamma_{k+1}. \quad (9.4.1)$$

Отсюда

$$\gamma_0 = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n \gamma. \quad (9.4.2)$$

Фактор и диффактор шероховатости для поверхности в целом

$$\alpha = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n, \quad (9.4.3)$$

$$\beta = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n. \quad (9.4.4)$$

Пусть все слои неровностей геометрически подобны друг другу:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = \alpha_r, \quad (9.4.5)$$

$$\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_n = \beta_r. \quad (9.4.6)$$

Тогда

$$\alpha = \alpha_r^n, \quad (9.4.7)$$

$$\beta = \beta_r^n. \quad (9.4.8)$$

В каждом слое β_r и α_r связаны таким же соотношением, как β и α в случае рассмотренных выше простых поверхностей:

$$\beta_r = \beta_r(\alpha_r). \quad (9.4.9)$$

Из (9.4.7) и (9.4.8)

$$\beta_{(n)} = [\beta_r(\alpha^{1/n})]^n. \quad (9.4.10)$$

Найдем предел β при $n \rightarrow \infty$ (или $x = 1/n \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \ln \beta &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln \beta_r(\alpha_r)}{1/n} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln \beta_r(\alpha^x)}{x} = \\ &= \left[\frac{\partial \beta_r}{\partial \alpha_r} \frac{\alpha^x \ln \alpha}{\beta_r(\alpha^x)} \right]_{x=0} = \frac{\partial \beta_r}{\partial \alpha_r} \bigg|_{\alpha_r=1} \ln \alpha, \end{aligned} \quad (9.4.11)$$

так как $\alpha_r = \alpha^x = 1$ при $x = 0$. Отсюда при $n = \infty$

$$\beta = \alpha^g, \quad (9.4.12)$$

где

$$\theta = \left. \frac{\partial \beta_r}{\partial \alpha_r} \right|_{\alpha_r=1}. \quad (9.4.13)$$

Применим эти результаты к шероховатости пилообразного профиля. Роль функции (9.4.9) выполняет здесь функция (9.3.25)

$$\beta_r = \frac{1}{2} [(1 - \nu) \alpha_r + (1 + \nu) \alpha_r^{-1}], \quad (9.4.14)$$

где ν — коэффициент Пуассона. Отсюда

$$\beta = \frac{1}{2^n} [(1 - \nu) \tilde{\alpha}^{1/n} + (1 + \nu) \alpha^{-1/n}]^n. \quad (9.4.15)$$

Из (9.4.14) $\theta = -\nu$. Поэтому при $n = \infty$

$$\beta = \tilde{\alpha}^{-\nu}. \quad (9.4.16)$$

При любом числе суперпозиций (любое n)

$$\left. \frac{\partial \beta}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=1} = -\nu. \quad (9.4.17)$$

Отсюда, в частности, следует, что суперпозиция шероховатостей, полученных в свою очередь суперпозицией конечного числа поверхностей, вновь приводит к формуле (9.4.16).

Согласно формуле (9.4.15), β проходит через минимум

$$\min \beta = 2^{1-n} \sqrt{1 - \nu^2} \quad (9.4.18)$$

при

$$\tilde{\alpha}_{\min} = \left(\frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right)^{n/2}; \quad (9.4.19)$$

$$\beta = \left(\frac{1 - \nu}{2} \right)^n \alpha \quad \text{при } \alpha \rightarrow \infty. \quad (9.4.20)$$

Следующий пример дает представление о скорости приближения $\beta_{(n)}$ к $\beta_{(\infty)}$ с ростом n : при $\alpha = 2$ и $\nu = 0,44$ из формул (9.4.15) и (9.4.16) находим $\beta_{(1)} = 0,92$; $\beta_{(2)} = 0,82$; $\beta_{(3)} = 0,79$; $\beta_{(\infty)} = 0,74$.

§ 9.5. ПЛОСКАЯ РАВНОДЕЙСТВУЮЩАЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

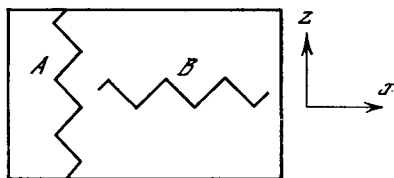
Поверхностное натяжение твердого тела проявляет себя как сила, приложенная к контуру поверхности и стремящаяся деформировать твердое тело. Благодаря этой тенденции оно может быть измерено. Рассмотрим твердое тело определенной формы, например, пластину в виде параллелепипеда. При произвольной форме твердого тела плоскими гранями могут быть заменены малые участки его поверхности. Деформация пластины в целом зависит от поверхностного натяжения на ее гранях.

Пусть даны две пластины, различающиеся только тем, что поверхность одной из них ровная, а другой — шероховатая. Размеры пластин одинаковы с точностью до размера неровностей; этот размер при одной и той же геометрии шероховатости может быть сделан сколь угодно малым. Если поверхностное натяжение у обеих пластин одно и то же, то их деформации — например укорочение — будут различны из-за влияния шероховатости. Меняя поверхностное натяжение на гладкой пластине, можно попытаться довести ее длину до соответствующего размера шероховатой пластины. Необходимое для этого значение поверхностного натяжения на гладкой пластине мы называ-

ем плоской равнодействующей поверхностного натяжения на шероховатой поверхности. Последняя может быть усреднена плоскостью, положение которой определено с точностью до малой высоты неровностей. Плоская равнодействующая — это натяжение усредняющей плоскости, которое вызывает в твердом теле те же деформации, что и натяжение шероховатой поверхности.

Плоская равнодействующая определена на внешней поверхности твердого тела, однако теряет смысл на внутренней поверхности. Оказывается, что внутреннюю шероховатую поверхность раздела нельзя заменить усредняющей плоскостью так, чтобы деформации твердого тела остались без изменения в общем случае. Действительно, рассмотрим внутреннюю цилиндрическую

Рис. 9.4. Различные ориентации шероховатой поверхности раздела внутри деформируемого твердого тела



поверхность раздела с зигзагообразной направляющей, стороны которой ориентированы под углами $\pm 45^\circ$ относительно одной из граней пластины (рис. 9.4).

Допустим, что ширина и толщина пластины фиксированы скользящими связями так, что при изменении поверхностного натяжения может меняться только длина пластины — в направлении оси x . Пусть зигзагообразная поверхность расположена поперек этого направления, т. е. усредняющая ее плоскость перпендикулярна оси x . Никакое изменение поверхностного натяжения вдоль усредняющей плоскости, т. е. в поперечном сечении пластины, не способно в данных условиях изменить длину пластины, так как действие этого натяжения гасится реакцией боковых связей. Вместе с тем поверхностное натяжение поперечной зигзагообразной поверхности сокращает длину пластины на конечную величину (которая не зависит от шага зигзагообразной направляющей). Таким образом, действие натяжения внутренней зигзагообразной поверхности не может быть заменено действием натяжения плоскости, усредняющей эту поверхность.

Вопрос становится еще более ясным, если в тех же условиях рассмотреть обратный эффект — изменение площади шероховатой поверхности при растяжении пластины за свободные концы. Площадь поперечного сечения при этом не изменится благодаря боковым связям, $\Delta\Omega_0 = 0$, тогда как площадь зигзагообразной поверхности, опирающейся на поперечное сечение, возрастает, $\Delta\Omega > 0$. В данных условиях отношение $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$ лишено смысла.

Освободим теперь пластину от боковых связей и рассмотрим внутри нее две одинаковых по площади зигзагообразных поверхности, одна из которых расположена поперек пластины, а другая — вдоль (рис. 9.4). При растяжении пластины внешними силами вдоль оси x площади обеих поверхностей изменятся одинаково, так как деформация пластины однородна, а поверхности образованы из одинаковых плоских элементов, наклоненных под углами $\pm 45^\circ$ к направлению растяжения, $\Delta\Omega^{(A)} = \Delta\Omega^{(B)}$. В то же время поверхности соответствующих участков усредняющих плоскостей изменятся по-разному — площадь поперечного участка уменьшится, $\Delta\Omega_0^{(A)} < 0$, а площадь продольного увеличится, $\Delta\Omega_0^{(B)} > 0$. Таким образом, одной и той же в геометрическом смысле шероховатой поверхности могут соответствовать разные по знаку отношения $\Delta\Omega/\Delta\Omega_0$, если эта поверхность расположена внутри твердого тела и ориентирована по-разному.

Рассматривая суперпозицию шероховатостей на внешней поверхности (§ 9.4), мы полагали, что вклад $\beta = \Delta\Omega/\Delta\Omega_0$ каждого слоя неровностей в ослабление действия поверхностного натяжения определяется лишь геометрией этого слоя и не зависит от ориентации поверхности, на которую этот слой нанесен. Отсюда ясно, что на внутренней поверхности раздела суперпозиция шероховатостей не означает суперпозиции их влияния на результат измерения поверхностного натяжения. В случае внутренней поверхности — в противоположность внешней — эти влияния не могут рассматриваться независимо друг от друга.

На внешней поверхности раздела плоская равнодействующая существует благодаря тому, что эта поверхность свободна от связей. В данном случае деформация неровностей поверхностным натяжением не сопряжена с изменением размеров внутренних областей твердого тела. Если длина и ширина пластины фиксированы, то изменение поверхностного натяжения не вызовет никаких напряжений внутри пластины за пределами поверхностного слоя, толщина которого соизмерима с размером неровностей. Равнодействующая напряжений в этом слое направлена вдоль грани пластины и равна плоской равнодействующей поверхностного натяжения. Если же поверхность раздела проходит внутри пластины, поперек нее, то утончение слоя неровностей под действием поверхностного натяжения неизбежно влечет за собой удлинение остальной части пластины, полная длина которой неизменна.

§ 9.6. ЭСТАНС ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Знание дифференциального фактора шероховатости β позволяет определить истинное значение эстанса из результатов опыта, проведенного на шероховатой поверхности. Используя (9.2.1), получаем для φ -эстанса

$$\frac{\partial\gamma_0}{\partial\varphi} = \beta \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} \quad (9.6.1)$$

и для q -эстанса

$$\frac{\partial\gamma_0}{\partial q_0} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{\partial\gamma}{\partial q} \quad (9.6.2)$$

Здесь γ — истинное значение поверхностного натяжения твердого тела; γ_0 — его плоская равнодействующая; φ — скачок потенциала на границе раздела (потенциал электрода); q — плотность заряда истинной шероховатой поверхности твердого тела; q_0 — плотность заряда плоскости, усредняющей шероховатую поверхность. В соответствии с этим $\partial\gamma_0/\partial\varphi$ и $\partial\gamma_0/\partial q_0$ могут быть названы плоскими равнодействующими φ -эстанса и q -эстанса. Плотности заряда определяются соотношениями $q_0 = Q/\Omega_0$ и $q = Q/\Omega$, где Ω — площадь шероховатой поверхности; Ω_0 — площадь усредняющей плоскости; Q — заряд всей поверхности, один и тот же у обеих поверхностей (так как речь идет об одном и том же физическом объекте). Отсюда

$$q_0 = \alpha q. \quad (9.6.3)$$

Таким образом, фактор α появляется в формуле для q -эстанса по вине электрической переменной q . Это обуславливает более сильное влияние шероховатости на q -эстанс, чем на φ -эстанс. Однако разница между натяжением и его плоской равнодействующей γ_0 при обоих способах измерения эстанса одинакова и определяется диффактором β . Как было показано в § 9.3, эта величина слабо зависит от α и в обычных условиях близка к 1.

При сопоставлении метода эстанса с другим методом исследования межфазного слоя — методом емкости — величина емкости $dq/d\varphi$ должна быть поставлена рядом с φ -эстансом $\partial\gamma/\partial\varphi$, так как в обоих случаях контролирует

ся одна и та же электрическая переменная — потенциал φ . Такое сопоставление выявляет одну из положительных особенностей метода этанса — φ -этанс искажается шероховатостью поверхности в значительно меньшей степени, чем емкость (§ 2.4).

Неравенство (9.3.2), переписанное в виде

$$\beta/\alpha \leq 1, \quad (9.6.4)$$

приобретает конкретный физический смысл в применении к q -этансу. В сочетании с формулой (9.6.2) это неравенство дает при $\beta > 0$

$$\left| \frac{\partial \gamma_0}{\partial q_0} \right| \leq \left| \frac{\partial \gamma}{\partial q} \right| \quad (9.6.5)$$

— измеряемая на опыте равнодействующая $\partial \gamma_0 / \partial q_0$ не превосходит истинного значения этанса. Например, если в опыте с шероховатым электродом получено, что наклон равнодействующей этанса в нуле больше единицы (снимается кривая этанс—потенциал), то это заведомо справедливо и для наклона истинного этанса, откуда следует вывод о локализованной адсорбции (глава 4). Таким образом, этот вывод в ряде случаев может быть сделан еще до того, как истинные значения этанса вычислены с учетом шероховатости. Сюда же относится пример с адсорбцией водорода на платине (глава 8), когда был сделан вывод об увеличении плотности адсорбированного водорода при упругом растяжении платины.

Для количественного учета шероховатости могут быть использованы формулы предыдущих параграфов, в частности (9.3.25) и (9.4.16):

$$\beta = \frac{1}{2} \left[(1 - \nu) \alpha + (1 + \nu) \frac{1}{\alpha} \right], \quad (9.6.6)$$

$$\beta = \alpha^{-\nu}. \quad (9.6.7)$$

Первая из этих формул применима к простым типам шероховатости, например к ступенчатой поверхности, получаемой при обработке поликристаллических образцов травлением и электрополировкой. Вторая формула описывает предельный случай — суперпозицию бесконечного числа шероховатостей. Если тип шероховатости не известен, то разность значений β , рассчитанных по этим формулам, дает представление о возможной погрешности, которая увеличивается с ростом α . Например, при $\alpha = 2$ и $\nu = 0,44$ эта погрешность для среднего из указанных значений β составляет $\pm 11\%$.

Для поверхности в виде рыхлого слоя на плотной шероховатой подложке (§ 9.3) β практически совпадает с диффактором подложки и не меняется значительно с α , что может быть использовано как признак такой поверхности. Пусть значениям α_1 и α_2 соответствуют диффакторы β_1 , β_2 и плоские равнодействующие этанса $\mathcal{E}_{01} = |\partial \gamma_0 / \partial q_0|_1$, $\mathcal{E}_{02} = |\partial \gamma_0 / \partial q_0|_2$. Тогда из (9.6.2)

$$\beta_2 / \beta_1 = \alpha_2 \mathcal{E}_{02} / \alpha_1 \mathcal{E}_{01}. \quad (9.6.8)$$

Рассмотрим платину в $1 N H_2SO_4$ при $\varphi = +0,2$ в (р.в.э.). Для двух значений фактора шероховатости, $\alpha_1 = 1,8$ и $\alpha_2 = 3,2$, измерения путем тепловой калибровки (глава 10) дают $\mathcal{E}_{01} = 0,36$ в, $\mathcal{E}_{02} = 0,22$ в (оба при 1710 гц) и $\mathcal{E}_{01} = 0,35$ в, $\mathcal{E}_{02} = 0,21$ в (оба при 730 гц). Отсюда $\beta_2 / \beta_1 = 1,09$ (1710 гц); $\beta_2 / \beta_1 = 1,07$ (730 гц). Из формулы (9.6.6) при $\nu = 0,44$: $\beta(\alpha_1) = 0,903$, $\beta(\alpha_2) = 1,12$; $\beta(\alpha_2) / \beta(\alpha_1) = 1,24$. Таким образом, на активированной платине β растет с α значительно слабее, чем по формуле (9.6.6), что может быть объяснено развитием рыхлого слоя.

§ 9.7. ШЕРОХОВАТОСТЬ КАК ФИЛЬТР ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Как было показано в § 4.3, внутренние напряжения в твердом теле влияют на эстанс. Поэтому измерения эстанса на шероховатой поверхности корректны, если само поверхностное натяжение не вызывает значительных переменных внутренних напряжений вблизи механически активных участков поверхности твердого тела. С этим условием перекрывается вытекающее из термодинамики требование (§ 4.3), чтобы колебания поверхностного натяжения регистрировались при постоянной площади границы раздела, $(\partial\gamma_0/\partial q_0)_{\Omega}$, $(\partial\gamma/\partial q)_{\Omega}$. Таким образом, в идеальном опыте условия $\Omega_0 = \text{const}$ и $\Omega = \text{const}$ должны быть выполнены одновременно. При постоянных размерах пластины ($\Omega_0 = \text{const}$) причиной изменения площади Ω неровной поверхности может быть только деформация неровностей под действием поверхностного натяжения γ .

При одном и том же изменении γ и одной и той же геометрии поверхности условие $\Omega = \text{const}$ будет соблюдаться с тем большей точностью, чем выше модуль упругости материала пластины. Не имея непосредственного отношения к свойствам поверхности, модуль упругости играет здесь роль независимого параметра. Хотя его нельзя менять произвольно, у металлов он достаточно велик, чтобы изменение площади умеренно шероховатой поверхности под действием поверхностного натяжения можно было считать пренебрежимо малым. Для одного и того же модуля упругости условие $\Omega = \text{const}$ выполнено точнее при меньшем факторе шероховатости (более пологие неровности), а для одного и того же фактора шероховатости (геометрически подобные неровности) — у поверхности с более крупным рельефом.

Интересно, что шероховатость, из-за которой натяжение поверхности может быть причиной значительных внутренних напряжений, служит одновременно фильтром, благодаря которому влияние этих напряжений на эстанс не доходит до измерительного прибора или доходит ослабленным. Участки рельефа, более нагруженные поверхностным натяжением, менее активны механически: та доля натяжения их поверхности, которая компенсирована внутренними напряжениями, не передается монолитной подложке и не дает вклада в измеряемый сигнал. Это видно на примере неровностей в форме тонких изолированных игл, торчащих из плоскости. Какими большими бы ни были деформации игл под действием поверхностного натяжения, в данном случае будет измеряться эстанс плоской ненапряженной поверхности.

Отсутствие внутренних напряжений и постоянство площади поверхности при изменении натяжения — близкие, но не совпадающие условия. Большие внутренние напряжения могут быть созданы внешними силами. В то же время при достаточных размерах образца изменение натяжения не меняет практически его поверхности. Напряжения, вызванные натяжением неровной поверхности, могут быть приближенно оценены путем замены неровности с характерным размером d сферической частицей с диаметром d , $\sigma_{zz} = 4\gamma/d$. Согласно оценке, приведенной в § 4.3, заметное влияние на эстанс металлов оказывают в определенных случаях напряжения порядка 100 кГ/см^2 . В этих случаях можно считать, что внутренние напряжения отсутствуют, если $\sigma_{zz} \ll \ll 100 \text{ кГ/см}^2$. При $\gamma = 1000 \text{ дин/см}$ этому соответствует $d \gg 4000 \text{ \AA}$. Так как при регистрации эстанса γ колеблется с амплитудой порядка 1 дин/см , то при определенных условиях площадь можно считать постоянной и для меньших размеров неровностей.

ТЕПЛОВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Геометрическая форма твердого тела, служащего электродом, и форма его колебаний при изменении поверхностного натяжения не имеют прямого отношения к свойствам поверхности. Расчет механических колебаний системы электрод—пьезоэлемент сложен. Нет причин — кроме отсутствия другого выхода — каждый раз производить этот расчет для перевода показаний прибора в единицы поверхностного натяжения. Исследуемые объекты — электроды и электролиты — настолько разнообразны по свойствам и чувствительны к изменению условий, что предложить универсальный электролит, на границе с которым у всех электродов была бы известна амплитуда поверхностного натяжения, не представляется возможным. К тому же эту амплитуду все равно потребовалось бы определить независимым способом. Вопрос об абсолютном измерении амплитуды поверхностного натяжения оставался бы открытым.

Предлагаемый ниже способ калибровки является, по-видимому, наиболее простым и точным решением этого вопроса. Переменное поверхностное натяжение измеряется путем сравнения его с известной равнодействующей переменных тепловых напряжений в поверхностном слое твердого электрода. Обе величины считаются равными, когда одинаковы показания прибора регистрирующего в обоих случаях малые механические колебания электрода. Возможны также измерения путем компенсации, когда оба эффекта, действуя одновременно, уравновешивают друг друга.

Так как опыт дает не отдельное значение эстанса, а кривую эстанс—потенциал, форма которой не зависит от масштаба, то определенную информацию эта кривая дает еще до калибровки. По той же причине калибровку достаточно провести только для одной точки кривой.

§ 10.1. ТЕПЛОВОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Тепловое моделирование поверхностного натяжения заключается в следующем. Через исследуемую поверхность в твердое тело вводится некоторое количество тепла ΔH_m . Для этого можно использовать, например, эффект Пельтье — выделение тепла при прохождении тока через межфазную границу (в условиях, когда состояние межфазного слоя не меняется). При этом $\Delta H_m = \Theta W \Delta q$, где Δq — количество электричества, пропущенного через единицу площади; W — коэффициент Пельтье; Θ — коэффициент, учитывающий распределение тепла между фазами. Он близок к единице для металла, граничащего с водным раствором. Если тепловыделение произошло достаточно быстро, то в первые моменты все тепло, поступившее в твердое тело, сосредоточено в приповерхностном слое. Стремясь расшириться, этот слой действует на остальную массу твердого тела с силой, эквивалентной изменению поверхностного натяжения

$$\Delta \gamma = \frac{1}{1 - \nu \zeta_p} \Theta W \Delta q. \quad (10.1.4)$$

Здесь κ — коэффициент линейного теплового расширения; Y — модуль упругости; ζ — удельная теплоемкость; ρ — плотность твердого тела; ν — коэффициент Пуассона. Толщина нагретого слоя выпадает из этого выражения, так как при заданном количестве тепла рост толщины слоя компенсируется убылью механических напряжений, вызванных нагревом. Из (10.1.1) следует уравнение для величины, которую по аналогии с производной поверхностного натяжения можно назвать тепловым этансом:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \frac{\kappa Y}{\zeta \rho} \frac{\Theta W}{1 - \nu}. \quad (10.1.2)$$

Коэффициент $(\kappa Y / \zeta \rho) / (1 - \nu)$ — безразмерная величина порядка единицы; $\partial \gamma / \partial q$ и W имеют размерность потенциала. Таким образом, сигнал, регистрируемый прибором при выделении известного тепла на поверхности, может быть использован в качестве эталона для измерения $\Delta \gamma$, $\partial \gamma / \partial q$ и $\partial \gamma / \partial \phi$ в основном опыте.

Утолщение пластины за счет нагрева ее поверхности и силы, вызванные утолщением, пренебрежимо малы при тепловой калибровке (например, на платине при токе с частотой 5 кГц и амплитудой 0,01 а/см² колебания температуры с амплитудой порядка 10⁻⁵ град распространяются на глубину около 40 мкм). Существенны только удлинение и изгиб пластины электрода, вызываемые как поверхностным, так и тепловым натяжением. Если оба натяжения одинаковы по величине, то они дают одинаковое удлинение пластины, но разный изгиб. Различие обусловлено распространением тепла в глубь пластины. Отношение прогиба пластины при тепловом натяжении к прогибу при таком же поверхностном натяжении обозначим через P . Это — комплексное число, $0 \leq |P| \leq 1$ (§ 10.5).

Пусть u_c и u_r — комплексные амплитуды сигналов, регистрируемых прибором при действии одинаковых по величине натяжений — поверхностного (индекс c) и теплового (индекс r). Каждая из этих амплитуд представляет собой векторную сумму двух компонент: вклада изгиба и вклада удлинения. Вклад изгиба при действии поверхностного натяжения примем за единицу. Тогда вклад изгиба в случае теплового натяжения составит P . Вклад удлинения одинаков у обоих сигналов. Обозначим его через a . Таким образом,

$$u_c = 1 + a, \quad (10.1.3)$$

$$u_r = P + a. \quad (10.1.4)$$

Формула (10.1.2) получена для частоты $f \rightarrow \infty$. Ее обобщением при $f \leq \infty$ служит

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \frac{\Theta W}{1 - \nu} \frac{\kappa Y}{\zeta \rho} \frac{u_r}{u_c}. \quad (10.1.5)$$

В условиях опытов статическое удлинение надменискового электрода поверхностным натяжением на два порядка меньше статического прогиба. Поэтому в условиях, близких к статическим, $|a| \ll 1$. Это неравенство сохраняется и на частотах, соизмеримых с собственной частотой изгиба рабочего звена электрода. Определяемый с помощью зонда вклад du малого участка dx электрода в общий сигнал зависит от того, на каком расстоянии x от свободного конца электрода этот участок находится. Компонента удлинения возрастает как x , а компонента изгиба — как x^2 (§ 12.5). Это справедливо в области x , значительно меньшей длины волны соответственно продольного и изгибного колебаний. Например, для продольных колебаний пластины эта область распространяется на всю длину электрода (1 см) при частотах ниже 10 кГц. Для определения относительной величины du/dx зонд перемещается вдоль поверхности электрода при постоянной амплитуде тока. Измеряется

напряжение v на пьезоэлементе при разных положениях зонда. На платиновой пластине $0,35 \times 4 \times 10$ мм при частоте 1,7 кГц получены следующие значения $v(x)$: $v = 3; 11; 25; 172$ мкв при $x = 1; 2; 3; 9$ мм соответственно. Из этой зависимости следует, что $|a| < 0,1$. С другой стороны, при частотах 1 кГц и выше $|P|$ близко к единице и $\arg P$ мал (§ 10.5). В этих условиях независимо от $\arg a$ отношение $|u_r/u_c|$ может быть приближенно заменено на $|P|$:

$$u_r/u_c = |P|(1+r) \quad (10.1.6)$$

с погрешностью

$$|r| \leq |a|(1 - |P|)/|P|. \quad (10.1.7)$$

Для рассмотренного выше случая платины $|P| = 0,83$, $\arg P = 13^\circ$ (расчет произведен по формулам § 10.5). Используя приведенные данные, находим по формуле (10.1.7) величину погрешности $|r| \leq 0,02$.

Формулы тепловой калибровки упрощаются для электродов, совершающих только колебания удлинения, например, для лент фольги. Коэффициент, учитывающий утечку тепла в электролит, раскрыт для ленты фольги в § 10.6. Коэффициент, вносимый в показание прибора шероховатостью образца (глава 9), не зависит от частоты в широком диапазоне частот (в обычных условиях опыта — до 10 МГц).

§ 10.2. ДЕФОРМАЦИЯ ПЛАСТИНЫ ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ

Рассмотрим пластину, единственная нагрузка которой — поверхностное натяжение γ , приложенное к периметру ее нижней грани. Анализ напряженного состояния проведем для областей пластины, удаленных от ее краев на расстояние, большее толщины пластины h . При этом поверхностное натяжение может быть заменено совокупностью давления p , обжимающего пластину с боков, и момента M , приложенного к периметру граней:

$$p = \gamma/h, \quad M = \frac{1}{2}\gamma h. \quad (10.2.1)$$

Пусть грани пластины ориентированы нормально оси z . Тогда

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy}; \quad \sigma_{zz} = 0, \quad \sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0. \quad (10.2.2)$$

Тензор напряжений σ_{ik} связан с тензором деформаций уравнениями [226]

$$u_{xx} = \frac{1}{Y} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})], \quad u_{xy} = \frac{1+\nu}{Y} \sigma_{xy}, \dots, \quad (10.2.3)$$

где Y — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона, многоточием обозначены уравнения, получающиеся из приведенных кольцевой перестановкой индексов x, y, z . Из (10.2.1) — (10.2.3)

$$\sigma_{xx} = Bu_{xx}, \quad \text{где} \quad B = Y/(1-\nu). \quad (10.2.4)$$

При действии только момента M деформации на противоположных гранях пластины различны по знаку — растяжение и сжатие, — а некоторая плоскость, расположенная между гранями, в длину не деформируется. Эта плоскость, называемая нейтральной, лишь изгибается, превращаясь в сферическую поверхность радиуса r . Относительная деформация от момента M составляет при этом $u_{xx}(M) = u_{yy}(M) = z/r$, где z отсчитывается от нейтральной плоскости вверх, а знак плюс соответствует растяжению.

Положение нейтральной плоскости определяется из уравнения

$$\int \sigma dz = 0, \quad \text{или} \quad \int Bz dz = 0, \quad (10.2.5)$$

где интегралы берутся по толщине пластины. Если, например, b — расстояние нейтральной плоскости от нижней грани, то интегрирование в (10.2.5) производится от $-b$ до $h - b$. Если пластина однородна, т. е. B не зависит от z , то $b = h/2$.

Найдем связь между r и M для однородной пластины:

$$M = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xx}(M) z dz = \frac{B}{r} \int_{-h/2}^{h/2} z^2 dz = \frac{Bh^3}{12r}. \quad (10.2.6)$$

Отсюда и из (10.2.1) $1/r = 6\gamma/Bh^2$, $u_{xx}(M) = z/r = 6\gamma z/Bh^2$. Компонента деформации, обусловленная давлением p , составляет $u_{xx}(p) = -\gamma(1 - \nu)/hY$, где минус указывает на сжатие. Складывая $u_{xx}(M)$ и $u_{xx}(p)$, находим полную деформацию вдоль пластины:

$$u = \left(6 \frac{z}{h} - 1\right) \frac{\gamma}{Bh}. \quad (10.2.7)$$

Для верхней и нижней граней пластины

$$\begin{cases} z = +h/2, & u = 2\gamma/Bh, \\ z = -h/2, & u = -4\gamma/Bh. \end{cases} \quad (10.2.8)$$

Таким образом, хотя пластина сжимается с боков поверхностным натяжением, действующим на нижней грани, ее верхняя грань растягивается. Так же обстоит дело и с приращением поверхностного натяжения: увеличение либо уменьшение γ на нижней грани приводит соответственно к удлинению либо к сокращению верхней грани.

§ 10.3. ТЕПЛОВАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПЛАСТИНЫ

Рассмотрим пластину, свободную от связей и внешних сил. Направим ось ординат z перпендикулярно плоскости пластины. Пусть модуль упругости Y , коэффициент Пуассона ν , коэффициент линейного теплового расширения κ являются функциями расстояния z и температуры T : $Y = Y(z, T)$, $\nu = \nu(z, T)$, $\kappa = \kappa(z, T)$. Зависимость этих величин от z обусловлена изменением материала пластины по толщине. Температура отсчитывается от значения, которое соответствует исходным размерам пластины.

Пусть известно распределение температуры по толщине пластины, $T = T(z)$. Тогда Y , ν и κ можно рассматривать как функции только z . До нагрева грани пластины считаем плоскими. Вырежем из такой пластины до нагрева область в виде круглого цилиндра с образующей, перпендикулярной граням пластины. Заклучим мысленно этот цилиндр в абсолютно жесткую трубу с отверстием того же диаметра, что и цилиндр, и с нулевой теплопроводностью. При нагреве до заданного распределения температуры цилиндр увеличится только по высоте, тогда как диаметр цилиндра останется прежним. Цилиндр оказывает давление на стенки трубы, мешающие ему расширяться. Это давление не изменится, если цилиндр нарезать по высоте на тонкие цилиндрические слои, лежащие друг на друге и не связанные механически между собой. В каждом таком слое толщиной dz величины Y , ν , κ и T можно считать постоянными. Давление такого слоя на стенку трубы

$$\sigma_{\tau T} = -B\kappa T, \quad B = Y/(1 - \nu). \quad (10.3.1)$$

Это давление необходимо приложить к боковой поверхности цилиндрического слоя, относительные размеры которого при нагреве увеличились на κT , чтобы вернуть его к прежнему диаметру. Вследствие однородности слоя по толщине его торцы остаются плоскими.

Из (10.3.1) находим силу $-F$ и момент $-M$, которые необходимо приложить к единице длины периметра круглой пластины, чтобы ее диаметр не изменился и грани остались плоскими:

$$-F = \int \sigma_{\rho T} dz = - \int B \kappa T dz, \quad (10.3.2)$$

$$-M = \int \sigma_{\rho T} z dz = - \int B \kappa T z dz. \quad (10.3.3)$$

Чтобы найти температурные напряжения в пластине, свободной от связей, т. е. на которую не действуют сила $-F$ и момент $-M$, поступим следующим образом. Вначале снимем силу $-F$, оставив момент $-M$, который удерживает пластину от изгиба. Такой момент можно создать, например, прикладывая к противоположным краям пластины поверхностные натяжения, одинаковые по величине и противоположные по знаку. После снятия силы $-F$ диаметр пластины увеличится на относительную величину

$$\lambda = F/K, \quad (10.3.4)$$

где

$$K = \int B dz. \quad (10.3.5)$$

Разность между λ и свободным тепловым удлинением κT приводит к возникновению напряжений

$$\sigma_{\rho F} = B (\lambda - \kappa T) = B (F/K - \kappa T). \quad (10.3.6)$$

Снимем теперь момент $-M$. Это равносильно воздействию момента противоположного знака, M , прикладываемого к периметру плоской пластины, внутри которой уже существуют напряжения (10.3.6). Поскольку момент M и радиус кривизны изгиба r связаны соотношением

$$r = \frac{1}{M} \int B z^2 dz, \quad (10.3.7)$$

то дополнительные напряжения, вызванные в пластине моментом M , составляют

$$\sigma_{\rho M} = B \frac{z}{r} = B z \frac{M}{\int B z^2 dz}. \quad (10.3.8)$$

Эти напряжения суммируются с напряжением $\sigma_{\rho F}$, давая полное напряжение в пластине, свободной от внешних связей: $\sigma = \sigma_{\rho F} + \sigma_{\rho M}$. С учетом (10.3.2) — (10.3.8) находим:

$$\sigma = B \left\{ -\kappa T + \frac{\int \kappa T B dz}{\int B dz} + z \frac{\int \kappa T B z dz}{\int B z^2 dz} \right\}. \quad (10.3.9)$$

Интегралы берутся по толщине пластины; началом отсчета служит нейтральная плоскость изгиба, определяемая уравнением (10.2.5).

При линейном распределении κT по толщине пластины напряжения в пластине отсутствуют. Действительно, пусть $\kappa T = az + b$. Из (10.3.9)

$$\sigma = B \left\{ -az - b + \frac{a \int B z dz + b \int B dz}{\int B dz} + z \frac{a \int B z^2 dz + b \int B z dz}{\int B z^2 dz} \right\}. \quad (10.3.10)$$

Но $\int B z dz = 0$, согласно (10.2.5). Поэтому (10.3.10) дает $\sigma = 0$.

Рассмотрим пластину, состоящую из двух слоев толщиной h_1 и h_2 и с параметрами B_1, κ_1 , и B_2, κ_2 соответственно. Определим расстояние d нейтраль-

ной плоскости изгиба пластины от границы между слоями. При расположении начала отсчета z на нейтральной плоскости функции $B(z)$ и $\kappa(z)$ имеют в данном случае вид

$$\begin{cases} B(z) = B_1, & \kappa(z) = \kappa_1 & \text{при } -h_1 - d < z < -d, \\ B(z) = B_2, & \kappa(z) = \kappa_2 & \text{при } -d < z < h_2 - d. \end{cases} \quad (10.3.11)$$

Из (10.2.5)

$$B_1 \int_{-h_1-d}^{-d} z dz + B_2 \int_{-d}^{h_2-d} z dz = 0, \quad (10.3.12)$$

откуда

$$d = \frac{1}{2} \frac{B_2 h_2^2 - B_1 h_1^2}{B_2 h_2 + B_1 h_1}. \quad (10.3.13)$$

§ 10.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛА МЕЖДУ ФАЗАМИ

Рассмотрим электрод в виде пластины, одна грань которого касается жидкости, используемой для теплового моделирования (раствор окислительно-восстановительной системы, жидкий металл). Направим ось x по нормали к средней плоскости пластины так, чтобы ее начало находилось в этой плоскости. На границе с раствором сосредоточен источник тепла с переменной мощностью $g = \Delta g \exp i\omega t$, где t — время; ω — угловая частота. На противоположной грани тепло не выделяется, а его потерями можно пренебречь из-за низкой теплопроводности пара над жидкостью.

Температура T в пластине удовлетворяет уравнению¹

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\zeta \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, & -\frac{\lambda}{2} \leq x \leq \frac{\lambda}{2}, \quad t > 0, \\ \frac{\partial T}{\partial x} \left(-\frac{\lambda}{2}, t \right) = 0, & \frac{\partial T}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{2}, t \right) = \frac{\Delta g_m}{k} e^{i\omega t}, \end{cases} \quad (10.4.1)$$

где λ — толщина пластины; k — коэффициент теплопроводности; ζ — удельная теплоемкость; ρ — плотность материала пластины; Δg_m — амплитуда потока тепла в пластину. Его решение:

$$T(x, t) = \frac{\lambda}{2} \frac{\Delta g_m}{k} \frac{\operatorname{ch}(1 + 2x/\lambda) z}{z \operatorname{sh} 2z} e^{i\omega t}, \quad (10.4.2)$$

где

$$z = (1 + i) \xi, \quad (10.4.3)$$

$$\xi = \lambda \sqrt{\frac{\omega \zeta \rho}{8k}}. \quad (10.4.4)$$

Поток g распределяется между твердой и жидкой фазами:

$$g = \Delta g e^{i\omega t} = (\Delta g_m + \Delta g_s) e^{i\omega t}, \quad (10.4.5)$$

где Δg_s — амплитуда потока в жидкость. Рассматривая раствор как полубесконечную среду, выразим температуру жидкости у границы раздела через Δg_s :

$$T_{sb} = \Delta g_s \sqrt{\frac{2}{\omega k_s \zeta_s \rho_s}} \frac{1}{1 + i} e^{i\omega t}, \quad (10.4.6)$$

¹ Переходя далее к расчету комплексных величин, мы меняем некоторые обозначения.

где k_s , ζ_s , ρ_s — параметры раствора: коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность. Подстановка $x = \lambda/2$ в (10.4.2) дает температуру электрода у границы раздела:

$$T_{mb} = \Delta g_m \lambda \frac{\operatorname{cth} 2z}{2zk} e^{i\omega t}. \quad (10.4.7)$$

Из равенства температуры по обе стороны границы раздела (в непосредственной близости от нее), $T_{sb} = T_{mb}$, находим связь между Δg_m и Δg_s . Используя далее $\Delta g = \Delta g_m + \Delta g_s$, получаем

$$\Delta g_m = \frac{\Delta g}{1 + \tau \operatorname{cth} 2(1+i)\xi} = \Theta(\xi) \Delta g, \quad (10.4.8)$$

где

$$\tau = \sqrt{\frac{k_s \zeta_s \rho_s}{k \zeta \rho}}, \quad (10.4.9)$$

$$\Theta(\xi) = \frac{1}{1 + \tau \operatorname{cth} 2(1+i)\xi}, \quad (10.4.10)$$

$$\Theta(\xi) = \frac{a^2 + b^2}{a^2 + b^2 + \tau b(1+a^2) - i\tau a(1-b^2)}, \quad (10.4.11)$$

$$\mu(\xi) = \arg \Theta(\xi) = \arctg \frac{\tau a(1-b^2)}{a^2 + b^2 + \tau b(1+a^2)}. \quad (10.4.12)$$

Здесь $a = \operatorname{tg} 2\xi$, $b = \operatorname{th} 2\xi$. При $\xi > 1,5$ вместо (10.4.10) может быть использована формула

$$\Theta(\xi) = \frac{1}{1 + \tau} \quad (10.4.13)$$

с точностью около 0,1% при $\tau < 0,2$. В этих условиях можно считать $\arg \Theta(\xi) = 0$. Более точное приближение

$$\Theta(\xi) = \left[1 + \tau \frac{b(1+a^2)}{a^2 + b^2} \right]^{-1} \quad (10.4.14)$$

получается заменой знаменателя в (10.4.10) на $1 + \tau \operatorname{Re} \operatorname{cth} 2(1+i)\xi$.

§ 10.5. ЭКВИВАЛЕНТ НАТЯЖЕНИЯ ПРИ ИЗГИБЕ ПЛАСТИНЫ

Изгиб пластины, вызванный периодическим изменением поверхностного натяжения на одной ее грани, может быть моделирован путем подвода переменного потока тепла к этой грани. Рассмотрим прямоугольную пластину, края которой закреплены так, что пластина не может удлиняться либо укорачиваться при изменении температуры, но может свободно изменяться по толщине. Например, пластина вставлена в раму с отверстием того же сечения так, что стенки рамы обжимают боковые грани пластины, но не препятствуют их скольжению. Пусть температура некоторым образом распределена вдоль оси x , направленной под прямым углом к средней плоскости пластины, $T = T(x)$. Пластину можно расчленим на параллельные слои, вдоль каждого из которых температура постоянна. Пока пластина скользит в закреплении рассмотренного типа, нагрузка от расширяющихся слоев передается стенкам рамы от каждого слоя независимо. Пластина оказывает на раму такое же действие, как пакет механически не скрепленных между собой слоев. Сила, с которой слой толщины dx с температурой $T(x)$ действует на стенку рамы, равна (как и в случае круглой пластины, §10.3)

$$dF = \frac{1}{1-\nu} \kappa Y T dx, \quad (10.5.1)$$

где κ — коэффициент линейного теплового расширения; Y — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона. Эта сила необходима, чтобы скомпенсировать тепловую деформацию и восстановить размеры каждого слоя вдоль его средней плоскости. Множитель $1/(1 - \nu)$ появляется потому, что рама обжимает пластину по всему периметру. При таком двустороннем сжатии для одной и той же линейной деформации требуется большее усилие, чем при одностороннем сжатии.

Определим момент M , предотвращающий тепловой изгиб пластины и приложенный к единице длины периметра пластины. Вклад в момент от бесконечно тонкого слоя пластины $dM = x dF$. Тогда из (10.5.1)

$$M = \frac{\kappa Y}{1 - \nu} \int_{-\lambda/2}^{\lambda/2} x T(x) dx. \quad (10.5.2)$$

Этот же результат можно получить иным путем, пользуясь выводами общей теории термоупругости [227].

Поверхностное натяжение одной из граней пластины γ создает момент $M = \gamma \lambda/2$. Отсюда действие тепловых напряжений эквивалентно натяжению

$$\gamma = \frac{2}{\lambda} \frac{\kappa Y}{1 - \nu} \int_{-\lambda/2}^{+\lambda/2} x T(x) dx. \quad (10.5.3)$$

После подстановки (10.4.2) в (10.5.3) приходим к выражению

$$\gamma = \frac{1}{1 - \nu} \frac{\kappa Y}{\xi \rho} \left(1 - \frac{\text{th } z}{z} \right) \frac{\Delta g_m}{i\omega} e^{i\omega t}. \quad (10.5.4)$$

С учетом (10.4.8) получаем для комплексной амплитуды

$$\Delta \gamma = \frac{1}{1 - \nu} \frac{\kappa Y}{\xi \rho} P(\xi) \Theta(\xi) \frac{\Delta g}{i\omega}, \quad (10.5.5)$$

где

$$P(\xi) = 1 - \frac{\text{th } z}{z}, \quad (10.5.6)$$

$$\Theta(\xi) = \frac{1}{1 + \tau \text{cth } 2z}, \quad z = (1 + i)\xi. \quad (10.5.7)$$

Амплитуда израсходованного заряда, отнесенного к единице площади, $\Delta q = \Delta j / i\omega$. Подставляя $\Delta g = W \Delta j = i\omega W \Delta q$ в (10.5.5), находим

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \frac{W}{1 - \nu} \frac{\kappa Y}{\xi \rho} P(\xi) \Theta(\xi). \quad (10.5.8)$$

Для модуля и фазы эстанса имеем

$$\left| \frac{\partial \gamma}{\partial q} \right| = \frac{W}{1 - \nu} \frac{\kappa Y}{\xi \rho} |P(\xi)| |\Theta(\xi)|, \quad (10.5.9)$$

$$\psi = \arg(\partial \gamma / \partial q) = \arg P(\xi) + \arg \Theta(\xi). \quad (10.5.10)$$

Это основные формулы, используемые при калибровке. Функция $\Theta(\xi)$ была рассмотрена в предыдущем параграфе. Для функции $P(\xi)$ вычисления дают:

$$|P(\xi)| = |P(g = \text{tg } \xi, h = \text{th } \xi)| = \{ \frac{1}{2} h^2 (1 + g^2)^2 + \frac{1}{2} g^2 (1 - h^2)^2 + \xi^2 (1 + g^2 h^2)^2 - \xi [h(1 + g^2) + g(1 - h^2)] (1 + g^2 h^2) \}^{1/2} / \xi (1 + g^2 h^2), \quad (10.5.11)$$

$$\eta(\xi) = \arg P(\xi) = \text{arctg} \frac{2\xi(1 + g^2 h^2) - h(1 + g^2) - g(1 - h^2)}{h(1 + g^2) - g(1 - h^2)}. \quad (10.5.12)$$

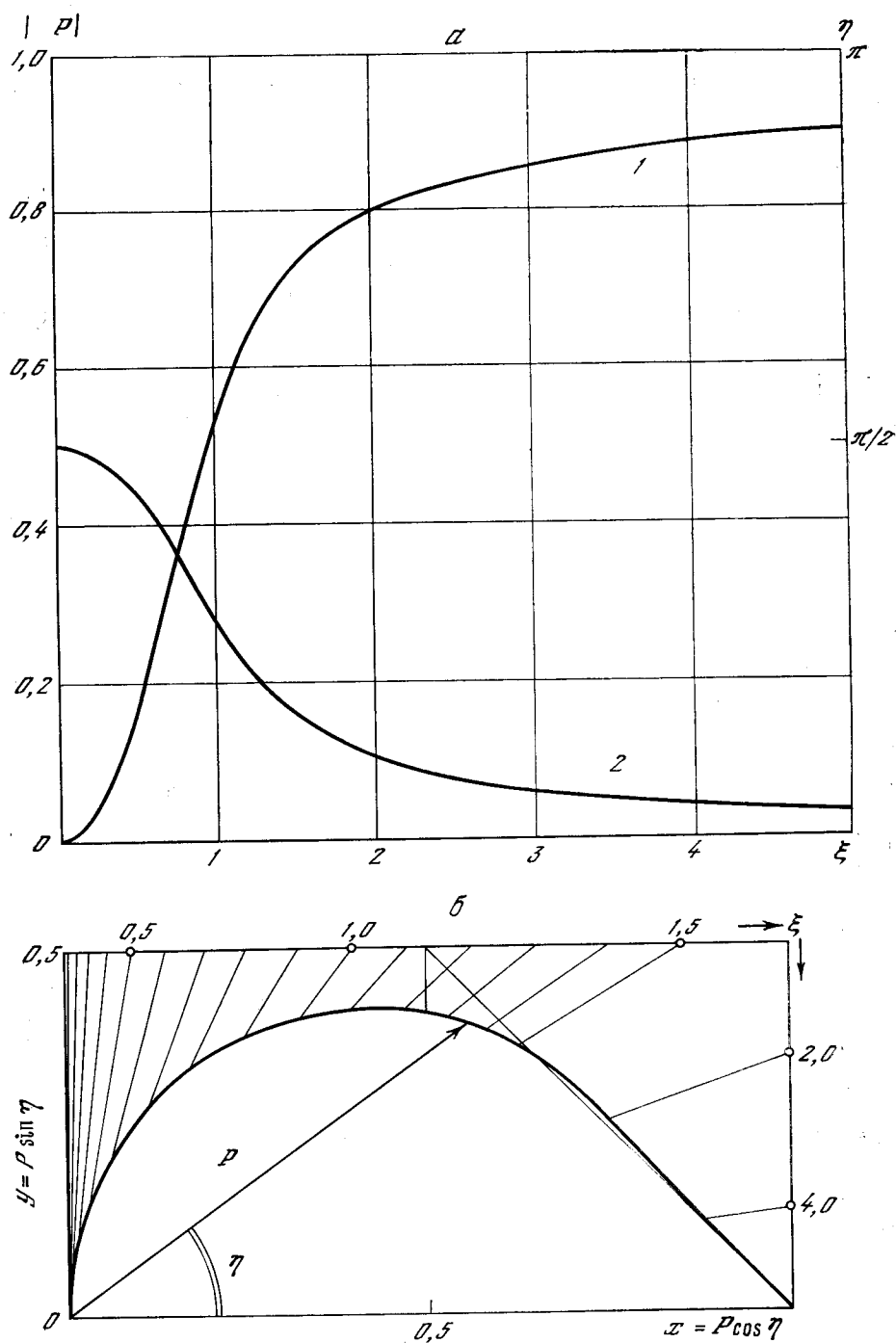


Рис. 10.1. Комплексная функция $P(\xi)$, учитывающая утечку тепла в глубь пластины ($\xi = \lambda \sqrt{\omega \xi \rho / 8k}$)

α — модуль $|P|$ (1) и аргумент $\eta = \arg P$ (2); б — годограф вектора P в комплексной плоскости, $\max \{|P| \sin \eta\} = 0,4172$ при $\xi = 1,13$

Функции $P(\xi)$ и $\arg P(\xi)$, определяемые этими формулами, показаны на графике (рис. 10.1). С ростом частоты параметр ξ возрастает, $\xi \sim \sqrt{\omega}$. При этом $P(\xi)$ меняется от $P(0) = 0$ до $P(\infty) = 1$. Функция $P(\xi)$ учитывает ослабление теплового изгиба в результате проникновения тепла в глубь пластины, а функция $\Theta(\xi)$ — в результате утечки тепла в раствор.

Их произведение

$$M(\xi) = P(\xi)\Theta(\xi) \quad (10.5.13)$$

— коэффициент использования тепла при калибровке. На достаточно большой частоте, $\omega \rightarrow \infty$, когда колебания температуры сосредоточены у поверхности пластины, формула (10.5.8) переходит в (10.1.2), так как $\text{th}(1 + i\xi/(1 + i)\xi) \rightarrow 0$ при $\xi \rightarrow \infty$ и $\Theta(\xi) \rightarrow 1/(1 + \tau)$. Наряду с (10.5.11) и (10.5.12) полезны асимптотические формулы

$$\begin{cases} |P(\xi)| = \sqrt{1 - \frac{1}{\xi} + \frac{1}{2\xi^2}}, \\ \arg P(\xi) = \arctg \frac{1}{2\xi - 1} \end{cases} \quad (\xi > 2) \quad (10.5.14)$$

и

$$\begin{cases} |P(\xi)| = \frac{2}{3} \xi^2 \left(1 - \frac{172}{525} \xi^4\right), \\ \arg P(\xi) = \frac{\pi}{2} - \frac{4}{5} \xi^2 \end{cases} \quad \left(\xi < \frac{1}{2}\right) \quad (10.5.15)$$

с точностью не хуже 1%. Функции $|P(\xi)|$ и $\eta(\xi)$ определяют в параметрическом виде зависимость $|P|$ от η ; $P \rightarrow 1$ при $\eta \rightarrow 0$.

Величина $\partial\gamma/\partial q$ в формуле (10.5.8) является комплексной. Ее следует рассматривать как предел отношения комплексных амплитуд $\Delta\gamma$ и Δq при стремлении их к 0. Тогда $\psi = \arg \partial\gamma/\partial q$ — это разность фаз между колебаниями γ и q , или фаза γ относительно q . При тепловых колебаниях пластины γ опережает q по фазе. Опережение спадает с ростом частоты: от $\psi = \pi/2$ при $\omega = 0$ до $\psi = 0$ при $\omega = \infty$.

§ 10.6. ЭКВИВАЛЕНТ НАТЯЖЕНИЯ ПРИ УДЛИНЕНИИ ЛЕНТЫ

Рассмотрим тонкую металлическую ленту, погруженную в раствор электролита. При толщине ленты в несколько микрон и колебаниях ее температуры со звуковой частотой температуру ленты можно считать одинаковой по толщине ленты. В методах поверхностного натяжения и упругого заряжения при калибровке прибора используется обратимое выделение тепла соответственно двух видов: 1) тепла Пельтье на поверхности ленты и 2) тепла в объеме ленты при ее упругой деформации. На единицу поверхности ленты, смоченной электролитом с обеих сторон, приходится мощность теплового источника с амплитудой

$$\Delta g_1 = W\Delta j \text{ (тепло Пельтье)}, \quad (10.6.1)$$

$$\Delta g_2 = \frac{\lambda}{2} \omega \kappa T \Delta \sigma_u \text{ (тепло при деформации)}, \quad (10.6.2)$$

где W — коэффициент Пельтье; ω — угловая частота колебаний тока j либо механического напряжения σ_u ; κ — коэффициент линейного теплового расширения; T — температура; λ — толщина ленты. Направим ось x по нормали к ленте, отождествив ленту (ввиду ее малой толщины) с плоскостью YZ . Распределение температуры в электролите по обе стороны ленты симмет-

рично относительно этой плоскости и удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{k}{\xi \delta} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad 0 < x < \infty, \quad -\infty < t < \infty, \\ z d \frac{\lambda}{2} \frac{\partial T}{\partial t} - k \frac{\partial T}{\partial x} &= \Delta g e^{i\omega t} \quad x = 0. \end{aligned} \quad (10.6.3)$$

Здесь k — теплопроводность раствора; δ и ξ — плотность и удельная теплоемкость раствора; d и z — плотность и удельная теплоемкость ленты; Δg равно Δg_1 либо Δg_2 . Эта задача решается стандартной подстановкой $T = A \exp(\alpha x + i\omega t)$. Найдя таким путем $T(x, t)$, получаем температуру ленты

$$T(0, t) = \frac{2\Delta g}{\omega \lambda z d} \frac{\xi}{1 + i(1 + \xi)} e^{i\omega t}, \quad (10.6.4)$$

где

$$\xi = z \lambda d \sqrt{\frac{\omega}{2\delta \xi k}}. \quad (10.6.5)$$

Модуль и аргумент амплитуды T составляют

$$|\Delta T| = \frac{2}{\lambda z d} \frac{\Delta g}{\omega} P(\xi), \quad P(\xi) = \frac{\xi}{\sqrt{1 + (1 + \xi)^2}}, \quad (10.6.6)$$

$$\eta(\xi) = \arg \Delta T = -\arctg(1 + \xi). \quad (10.6.7)$$

При тепловом моделировании поверхностного натяжения и упругого заряжения измеряются соответственно $\partial \gamma / \partial q$ и $\partial \varphi / \partial \vartheta$ — изменение эквивалентного натяжения $\Delta \gamma$, вызванное пропусканием количества электричества Δq через единицу поверхности электрода, и изменение потенциала электрода $\Delta \varphi$, вызванное относительным изменением площади $\Delta \vartheta$. Отыскание $\Delta \gamma$ и $\Delta \varphi$ по заданным Δq и $\Delta \vartheta$ включает несколько ступеней:

$$\Delta q \rightarrow \Delta j \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta \sigma_T \rightarrow \Delta \gamma, \quad (10.6.8)$$

$$\Delta \vartheta \rightarrow \Delta u \rightarrow \Delta \sigma_u \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta \varphi. \quad (10.6.9)$$

Здесь $\Delta \sigma_T$ — нормальное напряжение в сечении ленты, вызванное приращением ее температуры на ΔT при постоянной длине ленты; $\Delta \sigma_u$ — нормальное напряжение в сечении ленты, вызванное относительным удлинением ленты на Δu .

При постоянном давлении справедливы соотношения:

$$\begin{cases} \Delta \gamma = \lambda \Delta \sigma_T / 2 (1 - \nu), \\ \Delta \sigma_T = \kappa Y \Delta T, \\ \Delta T = (2 / \lambda z d) P(\xi) (\Delta g / \omega) e^{i\eta(\xi)}, \\ \Delta g = W \Delta j, \\ \Delta j = \omega \Delta q, \end{cases} \quad (10.6.10)$$

$$\begin{cases} \Delta \varphi = W \Delta T / T, \\ \Delta T = (2 / \lambda z d) P(\xi) (\Delta g / \omega) e^{i\eta(\xi)}, \\ \Delta g = \lambda \omega \kappa T \Delta \sigma_u / 2, \\ \Delta \sigma_u = Y \Delta u, \\ \Delta u = \Delta \vartheta / (1 - \nu). \end{cases} \quad (10.6.11)$$

Мы пренебрегаем малой разностью между изотермическими и адиабатическими значениями Y и ν . Выполняя подстановки по схемам (10.6.8) и (10.6.9),

получаем для любой частоты

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = \frac{W}{1-\nu} \frac{\kappa Y}{zd} P(\xi) e^{in(\xi)}. \quad (10.6.12)$$

§ 10.7. СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО И ТЕПЛОВОГО НАТЯЖЕНИЙ

При колебаниях поверхностного натяжения фазы γ и q могут совпадать в значительном диапазоне частот. Это наблюдается у тех систем электрод—электролит, в которых адсорбция протекает достаточно быстро и стационарное состояние устанавливается за время, малое по сравнению с периодом колебаний потенциала. Если в этих условиях вслед за измерениями поверхностного натяжения производится тепловая калибровка, то фаза теплового эстанса ψ совпадает с разностью фаз между γ в основном и калибровочном опытах. В обоих случаях фаза γ отсчитывается от фазы переменного заряда либо переменного тока j , причем q отстает от j на $\pi/2$.

Необходимость сопоставления поверхностного и теплового натяжений возникает не только при калибровке, но и в тех случаях, когда оба они проявляются в одном опыте. Причиной может быть, например, выделение тепла при адсорбции, сопровождающей изменение потенциала электрода. Обычно этот эффект мал и не искажает результатов измерений переменного поверхностного натяжения. Однако оценка его величины имеет принципиальное значение.

Разность фаз между поверхностным натяжением γ_c в основном опыте и тепловым натяжением γ_r в калибровочном опыте переходит в рассматриваемом случае в разность фаз между компонентами суммы $\gamma = \gamma_c + \gamma_r$ (чтобы различать натяжения, здесь введены индексы c и r). При адсорбции приращения γ_c и γ_r вызваны изменением одного и того же заряда q . Следовательно, их фазы относительно q имеют общее начало отсчета. Так как при быстрой адсорбции фаза γ_c совпадает с фазой q , то фаза γ_r относительно q , обозначенная выше ψ , является одновременно разностью фаз между γ_r и γ_c . Эту разность фаз можно, таким образом, рассчитать по формуле (10.5.10). При этом $\psi = \arg \partial \gamma_r / \partial q - \arg \partial \gamma_c / \partial q$.

Модуль амплитуды суммарного сигнала:

$$\left| \frac{\partial \gamma}{\partial q} \right| = \left| \frac{\partial \gamma_c}{\partial q} \right| + \left| \frac{\partial \gamma_r}{\partial q} \right| = \left[y^2 |M|^2 + 2y |M| \left| \frac{\partial \gamma_c}{\partial q} \right| \cos \psi + \left| \frac{\partial \gamma_c}{\partial q} \right|^2 \right]^{1/2}, \quad (10.7.1)$$

где

$$y = \frac{\kappa Y}{\xi \rho} \frac{W_x}{1-\nu}; \quad (10.7.2)$$

$M = R\theta$ и ψ — известные функции от ξ . Чтобы определить два неизвестных, $\partial \gamma_c / \partial q$ и y , необходимо измерить $\partial \gamma / \partial q$ при двух значениях ξ , например на электродах в виде пластин разной толщины.

Весьма просто определить вклад теплового эффекта вблизи того потенциала, при котором амплитуда поверхностного натяжения проходит через нуль. Из-за разности в фазах между $\partial \gamma_c / \partial q$ и $\partial \gamma_r / \partial q$ их сумма не обращается в нуль всюду, где хотя бы одно из них отлично от нуля. Совпадение нулей $\partial \gamma_c / \partial q$ и $\partial \gamma_r / \partial q$ маловероятно. Поэтому значение $\partial \gamma_r / \partial q$ в нуле величины $\partial \gamma_c / \partial q$ может служить оценкой значений $\partial \gamma_r / \partial q$ в близлежащей области потенциалов. Влияние теплового эстанса выражается в том, что нули кривой $\partial \gamma_c / \partial q$ — Φ переходят в минимумы суммарной кривой $\partial \gamma / \partial q$ — Φ , поднятые над нулевой линией на некоторую высоту $\min \partial \gamma / \partial q$. Потенциал, при котором $\partial \gamma_c / \partial q$ проходит через нуль, можно распознать по изменению фазы эстанса $\partial \gamma / \partial q$, которое сосредоточено в окрестности этого потенциала и близко к π . Во мно-

гих случаях $|\partial\gamma_r/\partial q| \ll |\partial\gamma_c/\partial q|$. Поэтому кривая $\partial\gamma/\partial q - \varphi$ сохраняет форму, близкую к форме кривой $\partial\gamma_c/\partial q - \varphi$. Тогда подъем нулей легко оценить. Величина подъема равна проекции вектора $\partial\gamma_r/\partial q$ на направление, ортогональное вектору $\partial\gamma_c/\partial q$:

$$\min |\partial\gamma/\partial q| = |\partial\gamma_r/\partial q| \sin \psi. \quad (10.7.3)$$

Отсюда определяется $|\partial\gamma_r/\partial q|$, а затем по формуле (10.5.9) вычисляется искомый тепловой эффект W_x .

Существует и более короткий путь. Так как калибровка для измерений $\partial\gamma/\partial q$ все равно производится по известному тепловому эффекту W_0 , то искомую величину можно найти, сопоставляя соответствующий ей сигнал измерительного прибора с сигналом в калибровочном опыте при одном и том же Δq . Тогда

$$W_x = \frac{W_0}{\sin \psi} \frac{\min |\partial\gamma/\partial q|}{|\partial\gamma_r/\partial q|_0}, \quad (10.7.4)$$

где индексом 0 обозначены величины, относящиеся к калибровочному опыту.

Применим полученные здесь результаты для оценки теплоты W_x , которая выделяется при адсорбции водорода на платине путем разряда ионов H^+ из серной кислоты. В 1 N H_2SO_4 на осциллограмме $|\partial\gamma/\partial q| - \varphi$ при частотах ниже 1 кГц есть три нуля в водородной области потенциалов — два сопряженных нуля вблизи +0,1 в и ноль вблизи +0,2 в. При низких частотах их подъем над нулевой линией весьма слаб (рис. 2.2). Оценим W_x , пользуясь данными следующего опыта: платина в 1 N H_2SO_4 , толщина платиновой пластины 0,035 см, частота 0,66 кГц, калибровка раствором 0,2 M $K_3Fe(CN)_6 + 0,2 M K_4Fe(CN)_6$; сравнивая сигналы в основном и калибровочном опытах, подъем нулей вблизи +0,1 в можно оценить сверху неравенством $\min |\partial\gamma/\partial q| < 0,05 |\partial\gamma_r/\partial q|_0$. Пользуясь формулами (10.4.4), (10.5.12) и (10.4.12), находим $\xi = 1,62$ и $\eta = 28^\circ$, $\mu \approx 0$. Отсюда $\psi = \eta + \mu = 28^\circ$. Подставляя $W_0 = 0,43$ в формулу (10.7.4), находим $W_x < 0,046$ в ≈ 1 ккал/фарадей.

§ 10.8. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫМ ИСТОЧНИКОМ ТЕПЛА

Задача калибровки при регистрации колебаний поверхностного натяжения — определить фазу этих колебаний относительно фазы их возбудителя (тока либо потенциала) и выразить амплитуду колебаний в единицах поверхностного натяжения. Носителем информации служит переменное напряжение, снимаемое с пьезоэлемента. Сила, с которой переменное поверхностное натяжение раскачивает пьезоэлемент, зависит от параметров электрода — его размеров и удельного веса. Поэтому калибровка проводится отдельно для каждого электрода, что, однако, не осложняет работу ввиду простоты и малой длительности калибровки.

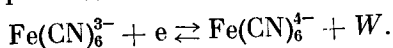
Для теплового моделирования используются тыльная либо рабочая стороны электрода. В первом случае у надменискового электрода одновременно смочены обе стороны: рабочая сторона касается исследуемого электролита, а тыльная — калибровочной жидкости (раствор окислительно-восстановительной системы либо жидкий металл; разделение жидкостей, находящихся по обе стороны электрода, гарантируется помещением пластины электрода в несмазываемую оправу). Во втором случае исследуемый электролит после основного опыта заменяется калибровочной жидкостью и в тех же условиях (та же частота, та же система электрод—пьезоэлемент) вновь снимается показание прибора.

В качестве калибровочного электролита используется концентрированный раствор окислительно-восстановительной системы. Он должен обладать значительным током обмена, чтобы падение потенциала на сопротивлении перехода было малым, и должен обнаруживать сильный термоэлектрический эффект в контакте с электродом. Такими свойствами обладает водный раствор одинаковых количеств $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6$ при концентрации 0,1—0,3 М каждого. Некоторые другие окислительно-восстановительные системы, как, например, $KJ + KJ_3$, менее подходят для этой цели.

Чтобы предотвратить химическое взаимодействие материала электрода с окислительно-восстановительной средой, перед калибровкой электрод на несколько минут погружается в подсобный электролит — для гальванического золочения. Там он покрывается пленкой золота толщиной 0,1—0,5 мкм (платиновые металлы и само золото в этом не нуждаются). Так как глубина проникновения тепловых колебаний внутрь электрода составляет в рабочем диапазоне частот десятки микрон, то слой золота толщиной в десятки доли микрона практически не влияет на распределение термоупругих напряжений в объеме электрода, и тепловое натяжение получается таким же, как если бы золота не было.

Достаточно равномерное распределение тока по поверхности электрода осуществимо в опытах. Однако если оно нарушено из-за высокого сопротивления электролита в основном опыте, то это же распределение тока воспроизводится автоматически и в калибровочном опыте (при условии, что сопротивление емкости электрода в основном опыте незначительно).

В растворе красной и желтой кровяной соли восстановление на электроде сопровождается выделением на нем тепла (§ 3.1):



В электролите 0,2 М $K_3Fe(CN)_6 + 0,2$ М $K_4Fe(CN)_6$ при 20° С на Pt

$$W = +10 \text{ ккал/фарадей} = +0,43 \text{ в.} \quad (10.8.1)$$

В данном случае для выделения тепла на электроде ему необходимо сообщить из внешней цепи определенное количество отрицательного электричества, $\Delta q < 0$. Нагрев приповерхностного слоя электрода, сопровождающийся стремлением его расширяться, действует на электрод так, как уменьшение поверхностного натяжения, $\Delta \gamma < 0$. Поэтому в рассматриваемой окислительно-восстановительной системе тепловой эстанс положителен:

$$\partial \gamma / \partial q > 0. \quad (10.8.2)$$

Предполагается, конечно, что глубина проникания колебаний температуры в электрод мала по сравнению с его толщиной, благодаря чему фазы γ и q совпадают. Знак теплового эстанса важен, так как сравнивая фазы колебаний γ в основном и калибровочном опытах, измеренные относительно фазы заданного тока j , можно сказать, каковы знаки $\partial \gamma / \partial q$ вдоль кривой $|\partial \gamma / \partial q| - \varphi$ в исследуемой системе. Если фазы γ в обоих опытах совпадают, то $\partial \gamma / \partial q > 0$; если они противоположны, то $\partial \gamma / \partial q < 0$. Для сравнения фаз можно использовать, например, двухлучевой осциллограф.

Достаточно провести такое сопоставление для одной точки кривой $\partial \gamma / \partial q - \varphi$ при одном каком-нибудь значении потенциала φ , так как фазы γ при разных потенциалах легко сравнить друг с другом. При низких частотах совпадение или противоположность фаз γ в основном и калибровочном опытах несколько нарушаются из-за отставания теплового натяжения. Сдвиг фаз рассчитывается по формуле (10.5.12) и обычно незначителен. Таким путем, например, установлены знаки эстанса для платины в серной кислоте при частоте 1 кГц. По мере изменения потенциала φ , в сторону отрицательных зна-

чений эстанс четыре раза обращается в нуль: при $\varphi_1 = +0,7$ в, $\varphi_2 = +0,25$ в, $\varphi_3 = +0,14$ в, $\varphi_4 = +0,11$ в; знаки эстанса: $\partial\gamma/\partial q > 0$ при $\varphi < \varphi_4$, $\varphi_3 < \varphi < \varphi_2$, $\varphi > \varphi_1$; $\partial\gamma/\partial q < 0$ при $\varphi_4 < \varphi < \varphi_3$ и при $\varphi_2 < \varphi < \varphi_1$.

Сводка формул для калибровки

Для поверхностного натяжения γ_0 и заряда q_0 на плоской поверхности (истинной или усредняющей шероховатую поверхность)

$$\frac{\partial\gamma_0}{\partial q_0} = \frac{\partial\gamma_r}{\partial q_r} \frac{\Delta I_r}{\Delta I_c} \frac{\Delta v_c}{\Delta v_r}. \quad (10.8.3)$$

Сюда подставляются четыре амплитуды (Δ): ΔI_c и ΔI_r — заданные амплитуды тока, Δv_c и Δv_r — амплитуды напряжения на пьезоэлементе в основном (c) и калибровочном (r) опытах. Производная теплового натяжения γ_r по количеству электричества q_r в калибровочном опыте (тепловой эстанс) рассчитывается из известных параметров:

$$\frac{\partial\gamma_r}{\partial q_r} = \frac{W}{1-\nu} \frac{\kappa Y}{\zeta \rho} M(\xi), \quad (10.8.4)$$

$$\xi = \lambda \sqrt{\omega \zeta \rho / 8k}, \quad (10.8.5)$$

где κ — коэффициент линейного теплового расширения; Y — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона; ζ — теплоемкость; ρ — плотность; k — теплопроводность; λ — толщина пластины электрода; $\omega = 2\pi f$. Функция

$$M(\xi) = \left[1 - \frac{\text{th } z}{z} \right] / [1 + \tau \text{cth } 2z] \quad (10.8.6)$$

учитывает утечку тепла в электролит (знаменатель) и в глубь пластины (числитель). Здесь $z = (1+i)\xi$ и $\tau = \sqrt{k_s \zeta_s \rho_s / k \zeta \rho}$; величины с индексом s относятся к электролиту, без индекса — к электроду (§ 10.4, § 10.5). При $\xi > 2$

$$M(\xi) = \frac{1}{1+\tau} \sqrt{1 - \frac{1}{\xi} + \frac{1}{2\xi^2}}, \quad (10.8.7)$$

$$\arg M(\xi) = \arctg \frac{1}{2\xi - 1}. \quad (10.8.8)$$

Параметры, используемые при моделировании, приведены для некоторых элементов в табл. 10.1. и Приложении 4.

В случае шероховатой поверхности истинное значение q -эстанса $\partial\gamma/\partial q$ связано с его плоской равнодействующей $\partial\gamma_0/\partial q_0$ соотношением

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial\gamma_0}{\partial q_0}. \quad (10.8.9)$$

Аналогично, в методе упругого заряжения

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\theta} = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial\varphi}{\partial\theta_0}, \quad (10.8.10)$$

где θ_0 — относительное изменение кажущейся площади электрода. При измерениях φ -эстанса

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial\gamma_0}{\partial\varphi}; \quad (10.8.11)$$

калибровка производится сравнением амплитуд $\Delta\gamma_0$ и $\Delta\gamma_r = (\partial\gamma_r/\partial q_r) \Delta q_r$.

Таблица 10.1

Коэффициенты $B = (\kappa Y / \xi \rho) / (1 - \nu)$ и $D = k / \xi \rho$ для поликристаллических образцов некоторых элементов при 20° C

Атомный номер	Элемент	B^*	D , см ² /сек	Атомный номер	Элемент	B^*	D , см ² /сек
4	Be	1,42 ₄	0,547	57	La	0,22 ₂	0,412
12	Mg	0,92 ₇	0,976	58	Ce	0,17 ₇	0,069
13	Al	0,92 ₈	0,909	59	Pr	0,25 ₄	0,102
20	Ca	0,52 ₂	0,973	60	Nd	0,35 ₁	0,097
22	Ti	0,63 ₇	0,093	62	Sm		0,070
23	V	0,47 ₁	0,105	64	Gd	0,40 ₁	0,048
26	Fe	0,88 ₇	0,207	65	Tb	0,64 ₆	
27	Co	1,10 ₆	0,189	66	Dy	0,68 ₅	0,070
28	Ni	0,96 ₄	0,168	68	Er	0,75 ₇	0,063
29	Cu	0,95 ₈	1,180	72	Hf	0,36 ₉	0,417
30	Zn	1,37 ₃	0,408	73	Ta	0,90 ₈	0,201
39	Y	0,77 ₀	0,116	74	W	1,03 ₀	0,516
40	Zr	0,33 ₄	0,164	75	Re	2,37 ₁	0,155
41	Nb	0,56 ₀	0,195	77	Ir	1,56 ₆	0,493
42	Mo	0,94 ₁	0,516	78	Pt	1,01 ₁	0,249
44	Ru	1,84 ₉		79	Au	0,75 ₂	1,245
45	Rh	0,79 ₅	0,272	81	Tl	0,26 ₄	0,255
46	Pd	0,68 ₉	0,258	82	Pb	0,54 ₂	0,242
47	Ag	0,94 ₅	1,826	83	Bi	0,56 ₃	0,067
48	Cd	1,27 ₂	0,464	90	Th	0,90 ₃	0,214
49	In	0,3	0,421	92	U	1,38 ₉	0,128
50	Sn	1,63 ₉	0,320				

* Безразмерная величина.

Относительные погрешности (δ)

$$\delta (\partial \gamma / \partial q) = \delta_\alpha + \delta_\beta + \delta (\partial \gamma_0 / \partial q_0), \quad (10.8.12)$$

$$\delta (\partial \gamma / \partial \varphi) = \delta\beta + \delta (\partial \gamma / \partial \varphi). \quad (10.8.13)$$

Ниже приведены примеры калибровки.

Этанс кадмия в 0,01 N NaF

Ряд осциллограмм этанс—потенциал для этой системы рассмотрен в главе 4. Процесс калибровки показан на рис. 3.3, *д*. На один и тот же кадр фотопленки здесь последовательно сняты две кривые — кривая этанс—потенциал в основном опыте и кривая теплового этанса в калибровочном опыте, полученная сразу после золочения кадмия. Отсутствие длительного перерыва между золочением и калибровкой имеет в данном случае значение, так как покрытие из золота, нанесенное на кадмий без подслоя, постепенно взаимодействует с кадмием. Этого ограничения нет при калибровке на ряде других металлов, например на свинце. Толщина золотого покрытия в рассматриваемом опыте 0,5 мкм. Калибровочный электролит — раствор 0,2 M красной и 0,2 M желтой кровяной соли, приготовленный из дважды перекристаллизованных реактивов и дважды перегнанной воды.

Кривая теплового эстанса состоит из трех участков. Первый из них по времени (слева) и последний получены пропусканием переменного тока с нулевым средним — так же, как и в основном опыте. Второй участок отличается от первого тем, что на переменный ток наложена постоянная составляющая, равная амплитуде переменной составляющей, с тем чтобы ток проходил только в одну сторону. Для калибровки здесь используется первый участок. Второй участок служит для контроля (в отсутствие осложнений он должен начинаться от уровня первого участка, § 3.2; на рис. 3.3, *д* такое соответствие обоих участков наблюдается).

Микроскопические поры в покрытии не мешают измерениям, так как за несколько минут, уходящих на калибровку, разрушение подложки в местах пор не успевает развиться. Кроме того, из-за высокого сопротивления электролита по сравнению с сопротивлением металла задаваемый переменный ток идет практически целиком на внешнюю поверхность покрытия и в поры не заходит. Это подтверждается совпадением результатов, полученных при калибровках с золотыми покрытиями разной толщины. При этом для золочения использовались ферроцианидные электролиты и электролиты на основе дицианаурата калия [228].

В основном и калибровочном опытах кадмий служил надменисковым электродом (глава 1). Размер рабочей грани электрода $4,6 \times 10$ мм. Перед основным опытом электрод был выдержан 30 мин в воде при 90°C для снятия внутренних напряжений и затем подвергнут электролитической полировке током $0,1 \text{ а/см}^2$ в 50%-ной ортофосфорной кислоте. Фактор шероховатости полученной таким путем поверхности был определен путем измерения емкости кадмиевого электрода и составил $\alpha = 1,2$ с точностью $\pm 5\%$. Толщина пластины электрода после полировки $\lambda = 0,60$ мм. Калибровочный расчет достаточно провести для одной точки кривой эстанс—потенциал. Выберем в качестве нее правый конец кривой на рис. 3.3, *д*, соответствующий потенциалу $\varphi = -1,00 \text{ в}$. Основная и калибровочная кривые рис. 3.3, *д* получены разверткой длительностью 48 сек, при одной и той же амплитуде переменного тока $|\Delta I_c| = |\Delta I_r| = 4,50 \text{ ма}$, на одной и той же частоте $f = \omega/2\pi = 3,60 \text{ кгц}$, при 20°C (амплитуда плотности тока $|\Delta j| = 9,8 \text{ ма/см}^2$, амплитуда потенциала $\Delta \varphi \approx 20 \text{ мв}$ при $\varphi = -1,0 \text{ в}$). На той же частоте амплитуды напряжения, снятого с пьезоэлемента, составляют $|\Delta v_c| = 128 \text{ мкв}$ в основном опыте ($\varphi = -1,00 \text{ в}$ отн. н.в.э., правый конец рис. 3.3, *д*), $|\Delta v_r| = 64,7 \text{ мкв}$ в калибровочном опыте (участок осциллограммы, полученный без постоянной составляющей тока, горизонтальная линия слева). Необходимые для расчета данные опыта:

$$f = 3,60 \cdot 10^3 \text{ гц}; \quad \lambda = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ см}; \quad \alpha = 1,2;$$

$$\frac{|\Delta I_r|}{|\Delta I_c|} = \frac{4,50 \text{ ма}}{4,50 \text{ ма}} = 1,00; \quad \frac{|\Delta v_c|}{|\Delta v_r|} = \frac{128 \text{ мкв}}{64,7 \text{ мкв}} = 1,98.$$

Характеристики кадмия (поликристаллический образец) [229]: $\kappa = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ 1/град}$; $Y = 0,623 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$; $\nu = 0,29$; $\zeta = 0,231 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$; $\rho = 8,64 \text{ г/см}^3$; $k = 0,928 \text{ вт/см} \cdot \text{град}$. Так как τ мало, то для его расчета можно приблизительно воспользоваться характеристиками воды вместо характеристик электролита: $k = 0,0060 \text{ вт/см} \cdot \text{град}$; $\zeta_s = 4,18 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$; $\rho_s = 1,00 \text{ г/см}^3$. Для контакта Pt/Cd $W_{AB} = +0,002 \text{ в}$ (глава 3). Подставляя приведенные значения в формулы (10.8.3) — (10.8.9), находим:

$$1) \quad B = \frac{1}{1 - \nu} \frac{\kappa Y}{\zeta \rho} = 1,27;$$

$$2) \quad \xi = 4,68;$$

$$3) \quad \tau = 0,12;$$

- 4) $|M(\xi)| = 0,80$;
- 5) $\arg M(\xi) = 6^\circ 49'$;
- 6) $\partial \gamma_r / \partial q_r = 0,42\varepsilon \cdot 1,27 \cdot 0,80 = 0,43\varepsilon$;
- 7) $\partial \gamma_0 / \partial q_0 = 0,43\varepsilon \cdot 1,00 \cdot 1,98 = 0,85\varepsilon$;
- 8) $\beta = 0,963$; $\alpha/\beta = 1,25$;
- 9) $\partial \gamma / \partial q = 1,25 \cdot 0,85\varepsilon = 1,06\varepsilon$.

Этапс платины в $1N$ H_2SO_4

Моделирование поверхностного натяжения на платиновых металлах имеет свои особенности. Адсорбция водорода сопровождается прониканием его в эти металлы. Водород располагается в основном на границах между кристаллитами. Это не отражается на физико-химических свойствах внешней поверхности платины, однако увеличивает потери на внутреннее трение при колебаниях электрода. В процессе насыщения водородом амплитуда колебаний электрода из поликристаллической платины постепенно уменьшается до определенного предела (приблизительно в 3 раза на частоте 1 кГц). Соответственно меняется и масштаб кривой этапс—потенциал. Возникают шумы, связанные с процессом снятия напряжений в объеме образца. Однако сама кривая остается без изменений, так что принципиальных трудностей такое наводороживание не создает. Остаются без существенных изменений и механические свойства в основном объеме образца. На это указывает, например, близость результатов моделирования, полученных до и после насыщения образца водородом.

При переносе образца в калибровочный электролит начинается выход водорода. При одной и той же амплитуде теплового натяжения амплитуда колебаний электрода постепенно увеличивается до определенного исходного значения. При толщине пластины 0,3 мм длительность каждого из процессов — насыщения водородом и дегазации — составляет около 20 мин. Поэтому показание в калибровочном электролите необходимо снимать сразу же после основного опыта (в течение 1 мин). Рассмотренное явление полезно как вспомогательное средство исследования поверхностных процессов на электроде.

Платина, иридий и родий не нуждаются в золочении. Однако полировка этих металлов с целью снижения фактора шероховатости затруднена. Например, шлифовка матового образца платины с $\alpha = 2$ дает зеркальную поверхность, но с $\alpha = 6$ (она усеяна волокнами кристаллитов, вырванными из объема). Низкие значения α характерны для прокатанных листов платины с зеркальной поверхностью. Используемый ниже образец вырезан из такого листа.

Фактор шероховатости измерялся по количеству водорода, адсорбированного при $\varphi_r = \varphi_m = +0,20$ в ($\theta = 1/2$) и $\varphi_r = \varphi_p = +0,13$ в ($\theta = 3/4$) (глава 8). Поверхность считается образованной гранью (100). Покрытие ее монослоем водорода требует затраты $2,08 \cdot 10^{-4}$ кул/см².

Надменниковый электрод был изготовлен из платины чистоты 99,999%. Пластина толщиной 0,10 мм была изогнута дважды под прямым углом. Электролита касалась центральная, горизонтальная часть электрода со сторонами $4,5 \times 4,2$ мм. В процессе длительной работы (более 200 циклов изменения потенциала в границах от 0,1 до 1,4 в) α изменилось от 1,25 до 1,44. Калибровка, выполненная при этих двух значениях α , дала близкие результаты. Приведем расчет для $\alpha = 1,44$.

Частота переменного тока через границу электрод—электролит $f = 2,21$ кГц. Амплитуды переменного тока в основном и калибровочном опы-

тах одинаковы, $|\Delta I_c| = |\Delta I_r| = 4,11$ ма. Амплитуды напряжения на обкладках пьезоэлемента: $|\Delta v_c| = 88,0$ мкв (основной опыт, максимум эстанса при $\varphi_r = \varphi_m = +0,20$ в); $|\Delta v_r| = 35,5$ мкв при $x = 0,2$ М и $36,0$ мкв при $x = 0,1$ М [калибровочный опыт в электролите $x \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + x \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$]. Резонансные частоты в основном и калибровочном опытах совпали. Последнее и практическая независимость результата от концентрации x свидетельствуют об отсутствии искажений, которые были бы связаны с различием в плотностях электролита (§ 14.6) и с влиянием поверхностного натяжения в калибровочном опыте.

В расчете используются следующие данные: $f = 2,21$ кГц; $\lambda = 1,0 \cdot 10^{-2}$ см; $\alpha = 1,44$; $|\Delta I_r| / |\Delta I_c| = 1,00$; $|\Delta v_c| / |\Delta v_r| = 2,44$. Характеристики платины (поликристаллический образец) [229]: $\kappa = 0,95 \cdot 10^{-5}$ 1/град; $Y = 1,70 \cdot 10^{12}$ дин/см²; $\nu = 0,44$; $\zeta = 0,133$ дж/г·град; $\rho = 21,47$ г/см³; $k = 0,711$ вт/см·град. При $\alpha = 1,44$ наиболее вероятна суперпозиция шероховатостей с $n = 2$ (§ 9.4). По формуле (9.4.15) при $n = 2$ находим $\beta = 0,88$ (при $n = 1$ было бы $\beta = 0,90$, так что различие не превосходит 3%). Проводя расчет в такой же последовательности, как и для кадмия, и пользуясь рис. 10.1 для определения P , приходим к результату: $\mathcal{D} = |\gamma_q| (+0,20 \text{ в}) = 0,65 \text{ в}$.

Эталонное покрытие

Нанесение защитного покрытия при тепловом моделировании подсказывает еще одну возможность калибровки. Для покрытия можно выбрать эталонное вещество, эстанс которого в определенной среде известен, например, золото (среда 1 N KBr), кадмий (среда 1 N Na₂SO₄). После основного опыта электрод из исследуемого вещества покрывается гальванически эталонным металлом и переносится в соответствующую среду, где снимается уже известная кривая эстанс—потенциал. Совмещение основной и калибровочной кривых (на одной фотографии) определяет масштаб основной кривой.

Поверхность гальванического покрытия, как правило, шероховата. Это не имеет значения при тепловом моделировании, однако существенно при использовании покрытия в качестве эталона. Последний должен обеспечивать воспроизводимую шероховатость (золото) либо допускать электрополировку (кадмий). Масштаб эталонной кривой определяется путем теплового моделирования без пересчета к истинной поверхности. Воспроизводимость фактора шероховатости проверяется сравнением кривых, полученных при последовательном утолщении покрытия.

Покрытие должно быть тонким, чтобы не исказить частотных характеристик образца (не более 5 мкм при толщине образца 0,5 мм). Однако слишком тонкие покрытия из-за своей пористости не приемлемы при тех потенциалах, при которых металл подложки электро растворяется (например, слой золота 0,1 мкм не защищает кадмия в 1 N KBr при $\varphi = +0,2$ в отн. н.в.э.). Описанный способ калибровки дополняет тепловое моделирование, поскольку: 1) он не требует знания теплофизических констант образца; 2) частота не ограничена сверху вытеснением тока реакции током заряджения.

§ 10.9. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЪЕМНЫМ ИСТОЧНИКОМ ТЕПЛА

В отличие от способа моделирования, использующего калибровочный электролит (§ 10.8), описываемый ниже способ обеспечивает моделирование в условиях контакта электрода с исследуемым электролитом и сохраняет работоспособность электрода после моделирования. Источником тепла слу-

жит здесь периодически разогреваемый электролит. Должно быть, однако, предотвращено механическое влияние теплового расширения электролита (§ 14.7), например, путем сближения основного и вспомогательного электродов либо — в случае разбавленных водных растворов — путем измерений при температуре около $+4^\circ \text{C}$.

Переменные тепловые напряжения в поверхностном слое твердого электрода могут быть созданы путем нагрева электролита переменным током с некоторой частотой $f_0/2$. Джоулево тепло, выделяющееся при этом в электролите с частотой f_0 , вдвое большей частоты тока, поступает из электролита в электрод и вызывает тепловые колебания электрода. Средний поток тепла из электролита в электрод не равен нулю, однако он не влияет на колебания электрода, совершающиеся с частотой периодической составляющей температуры.

Применению такого способа моделирования в его простейшем виде препятствует вторая гармоника поверхностного натяжения [108]. Ее амплитуда, как и джоулев нагрев, квадратична по току. Оба эффекта приводят электрод в колебания с частотой, вдвое большей частоты тока, и соотношение между ними от амплитуды тока не зависит. Для концентрированных растворов в диапазоне частот 0—10 кГц амплитуда теплового натяжения, обусловленного джоулевым нагревом, пренебрежимо мала по сравнению с амплитудой второй гармоники поверхностного натяжения. Это упрощает измерение второй гармоники γ , но вместе с тем делает в общем случае невозможным тепловое моделирование поверхностного натяжения таким путем.

Полностью исключить влияние второй гармоники γ и провести тепловое моделирование можно, если вместо переменного тока плотности

$$j(\omega_0) = \Delta j \cos \frac{\omega_0}{2} t \quad (10.9.1)$$

через границу электрод—электролит пропустить амплитудно-модулированный ток плотности

$$j_s(\omega_0, \omega) = \Delta j \cos \frac{\omega_0}{2} t \cos \frac{\omega}{2} t \quad (10.9.2)$$

либо

$$j_r(\omega_0, \omega) = \begin{cases} \Delta j \cos \frac{\omega}{2} t, & \omega_0 t \in (-\tilde{\alpha}, +\tilde{\alpha}), \\ 0, & \omega_0 t \in (-\pi, -\alpha), (\alpha, \pi). \end{cases} \quad (10.9.3)$$

Здесь ток с несущей частотой $f/2$ модулируется синусоидой с частотой $f_0/2$ либо прямоугольными импульсами с частотой следования f_0 и скважностью π/α (отношение периода следования импульсов к длительности импульса); $\omega = 2\pi f$; $\omega_0 = 2\pi f_0$; $\omega \gg \omega_0 > 0$; t — время; Δj — амплитуда плотности тока. Далее r_s — удельное сопротивление электролита.

Пусть $\gamma_c(\omega_0)$, $\gamma_c(\omega_0, \omega)$, $\gamma_r(\omega_0)$, $\gamma_r(\omega_0, \omega)$ — составляющие поверхностного (индекс c) и теплового (индекс r) натяжений на частоте f_0 без модуляции (параметр ω_0) и с модуляцией (параметры ω_0, ω) тока. Для токов (10.9.1) и (10.9.2) вычисления дают:

$$\gamma_c(\omega_0, \omega)/\gamma_c(\omega_0) = -\omega_0^2/2(\omega^2 - \omega_0^2), \quad (10.9.4)$$

$$\gamma_r(\omega_0, \omega)/\gamma_r(\omega_0) = 1/2. \quad (10.9.5)$$

Таким образом, при фиксированной частоте f_0 , на которой регистрируются колебания электрода, рост несущей частоты уменьшает амплитуду второй гармоники поверхностного натяжения в $(f/f_0)^2 - 1$ раз, тогда как амплитуда теплового натяжения от несущей частоты $f/2$ не зависит. В этом существе описываемого способа тепловой калибровки амплитудно модулированным

током. Например, при $f_0 = 1$ кГц и $f = 1$ МГц вторая гармоника ослаблена в 10^6 раз, что эквивалентно полному ее исключению.

Составляющая $\gamma_r(\omega_0, \omega)$ рассчитывается по формуле

$$\gamma_r(\omega_0, \omega) = \frac{\Delta p}{\omega_0} \sqrt{\frac{D_s}{\omega_0}} \frac{1}{1-\nu} \frac{\kappa Y}{\zeta_p} |M| \left(\omega_0 t - \frac{3}{4} \pi + \arg M \right), \quad (10.9.6)$$

вывод которой приведен несколько ниже. Здесь $\Delta p = (1/4) \Delta j^2 r_s$ для тока (10.9.2) и $\Delta p = (\sin \alpha \Delta j^2 r_s)/\pi$ для тока (10.9.3); $D_s = k_s/\zeta_s \rho_s$ — коэффициент температуропроводности электролита; остальные обозначения — те же, что в § 10.8. При колебаниях изгиба пластины электрода (основная мода колебаний в звуковом диапазоне частот) для расчета M используются формулы (10.8.5) — (10.8.8), (10.5.13), (10.5.15). При продольных колебаниях пластины $M = (1 + \tau \operatorname{cth} 2z)^{-1}$; $|M| = (1 + \tau)^{-1}$ для $\xi > 2$. С ростом частоты разность в значениях M для изгибных и для продольных колебаний электрода стремится к нулю.

Ток (10.9.2) приводит к монотонному росту температуры электролита со скоростью $dT/dt \leq \Delta j^2 r_s / 4 \zeta_s \rho_s$. Знак неравенства обусловлен влиянием отвода тепла из электролита через электрод и стенки сосуда. Например, для 1N H₂SO₄ при 20° С и $\Delta j = 0,7$ а/см² указанная скорость нагрева не превосходит 0,258 град/сек. Время, необходимое для регистрации установившихся колебаний электрода, составляет около 100 периодов (при добротности системы электрод—пьезоэлемент, равной 100) или 0,05 сек при частоте колебаний 2 кГц. За это время средняя температура электролита возрастает в данном примере на 0,013 град, вызывая падение удельного сопротивления электролита не более, чем на 0,1%. При допустимой погрешности моделирования 1% время измерений в условиях примера может быть доведено до 1 сек.

Таким образом, переменный ток необходимо пропускать импульсами, длительность которых выбирается по заданной допустимой погрешности моделирования. Параметры импульсов целесообразно выдерживать одинаковыми и при моделировании и при регистрации переменного поверхностного натяжения. В таких условиях длительность импульса может быть сделана меньшей, чем время, необходимое для установления стационарного режима колебаний.

Выведем соотношения (10.9.3) — (10.9.6). Пусть Q — тепло, запасенное в единице объема электролита. Джоулев нагрев электролита переменным током приводит к изменению Q , содержащему аperiodическую и периодические составляющие. Пусть скорость изменения Q на некоторой частоте $\omega_0/2\pi$ равна $(dQ/dt)_{\omega_0} = \Delta p \cos \omega_0 t$, или, в комплексной форме,

$$(dQ/dt)_{\omega_0} = \Delta p e^{i\omega_0 t}, \quad (10.9.7)$$

где Δp — амплитуда dQ/dt , зависящая от формы и амплитуды переменного тока. Изменение температуры в объеме электролита без утечки тепла

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{1}{\zeta_s \rho_s} \frac{dQ}{dt}. \quad (10.9.8)$$

Составляющая температуры электролита на частоте $\omega_0/2\pi$ равна в тех же условиях

$$T_{sa} = -\frac{i\Delta p}{\omega_0 \zeta_s \rho_s} e^{i\omega_0 t}. \quad (10.9.9)$$

Пусть

$$g_s = \Delta g_s e^{i\omega_0 t}, \quad (10.9.10)$$

$$\tilde{g}_m = \Delta g_m e^{i\omega_0 t} \quad (10.9.11)$$

— потоки тепла, проходящие с частотой $\omega_0/2\pi$ через границу между электродом и электролитом. Вклады этих потоков в температуры электролита и электрода вблизи границы между ними даются выражениями (10.4.6) и (10.4.7):

$$T_{sb} = \Delta g_s \sqrt{\frac{2}{\omega_0 k_s \zeta_s \rho_s}} \frac{1}{1+i} e^{i\omega_0 t}, \quad (10.9.12)$$

$$T_{mb} = \Delta g_m \lambda \frac{\text{cth } 2z}{2zk} e^{i\omega_0 t}, \quad (10.9.13)$$

где $z = (1+i) \lambda \sqrt{\omega_0 \zeta \rho / 8k}$.

Температура электролита вблизи его границы с электродом складывается из температуры T_{sa} , обусловленной выделением тепла в объеме электролита без утечки тепла через границу, и из температуры T_{sb} , обусловленной утечкой тепла через границу без выделения его в объеме. Джоулевым теплом в объеме металлического электрода можно пренебречь, так что температура электрода вблизи его границы с электролитом сводится к T_{mb} (всюду подразумеваются переменные составляющие температуры). Так как температуры электролита и электрода вблизи их границы одинаковы, то

$$T_{sb} + T_{sa} = T_{mb}. \quad (10.9.14)$$

Поскольку тепло на границе электрод—электролит в данном случае не выделяется, то

$$\Delta g_s = -\Delta g_m. \quad (10.9.15)$$

Из (10.9.14) и (10.9.15) находим

$$\Delta g_m = \Delta p (1-i) \sqrt{\frac{D_s}{2\omega_0}} \frac{1}{1+\text{tch } 2z}. \quad (10.9.16)$$

Тепловое натяжение, создаваемое потоком (10.9.11), составляет, согласно (10.5.4),

$$\gamma_r = \frac{1}{1-\nu} \frac{\kappa Y}{\zeta \rho} \left(1 - \frac{\text{th } z}{z}\right) \frac{\Delta g_m}{i\omega_0} e^{i\omega_0 t}. \quad (10.9.17)$$

После подстановки (10.9.16)

$$\gamma_r = \frac{\Delta p}{\omega_0} \frac{1}{1-\nu} \frac{\kappa Y}{\zeta \rho} \frac{1 - \text{th } z/z}{1 + \text{tch } 2z} (-1-i) \sqrt{\frac{D_s}{2\omega_0}} e^{i\omega_0 t}, \quad (10.9.18)$$

откуда следует формула (10.9.6).

Вычислим Δp для токов j_s и j_r . Джоулево тепло в единице объема электролита выделяется с мощностью

$$dQ/dt = j^2 r_s. \quad (10.9.19)$$

Подставляя сюда (10.9.2) и (10.9.3), находим соответственно:

$$dQ_s/dt = j_s^2 r_s = \frac{1}{4} \Delta j^2 r_s [1 + \cos \omega_0 t + \cos \omega t + \frac{1}{2} \cos (\omega - \omega_0) t + \frac{1}{2} \cos (\omega + \omega_0) t], \quad (10.9.20)$$

$$\frac{dQ_r}{dt} = j_r^2 r_s = \begin{cases} \frac{1}{2} \Delta j^2 r_s (1 + \cos \omega t), & \omega_0 t \in (-\alpha, +\alpha), \\ 0, & \omega_0 t \in (-\pi, -\alpha), (\alpha, \pi). \end{cases} \quad (10.9.21)$$

Разложение последней функции в ряд Фурье по $\cos k\omega_0 t$ дает:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_r}{dt} = j_r^2 r_s = \frac{1}{2} \Delta j^2 r_s (1 + \cos \omega t) & \frac{2}{\pi} (\tilde{\alpha} + \sin \alpha \cos \omega_0 t + \\ + \frac{1}{2} \sin 2\tilde{\alpha} \cos 2\omega_0 t + \dots) & = \frac{1}{\pi} \Delta j^2 r_s (\alpha + \sin \alpha \cos \omega_0 t + \dots). \end{aligned} \quad (10.9.22)$$

Таким образом, на частоте ω_0 амплитуды мощностей составляют

$$\Delta p_s = 1/4 \Delta j^2 r_s, \quad \Delta p_r = \frac{\sin \alpha}{\pi} \Delta j^2 r_s. \quad (10.9.23)$$

Эти значения Δp нужно подставить в формулу (10.9.18), чтобы получить окончательный результат. Члены $\arg M - 3/4\pi$ в формуле (10.9.6) характеризуют сдвиг фазы натяжения γ_r относительно фазы огибающей плотности тока j .

Формула (10.9.6) используется следующим образом. Сначала регистрируются модуль и фаза исследуемого сигнала γ_x : $|\gamma_x|$ и $\arg \gamma_x + \theta$; затем модуль и фаза эталонного сигнала γ_r : $|\gamma_r|$ и $\arg \gamma_r + \theta$. Регистрация фазы возможна с точностью до некоторой постоянной θ , вносимой самим прибором. Эта постоянная одинакова в замерах $\arg \gamma_x$ и $\arg \gamma_r$. Она не входит в разность $\arg \gamma_x - \arg \gamma_r$.

Плотность тока через электрод j и натяжение электрода γ (γ_x либо γ_r) можно зарегистрировать одновременно на экране двухлучевого осциллографа. Тогда для измерения разности фаз $\arg \gamma_x - \arg \gamma_r$ осциллограммы основного и эталонного опыта нужно совместить так, чтобы максимумы косинусоиды тока j_x в основном опыте достигались одновременно с пучностями огибающей косинусоиды $\cos(\omega_0/2)t$ в случае тока j_s и с серединой импульсов модуляции в случае тока j_r . При этом ток j_r считается положительным в те полупериоды, когда электрод снабжается отрицательным зарядом.

Другой способ определения разности фаз состоит в поочередном измерении $\arg \gamma_x$ и $\arg \gamma_r$ с помощью фазометра, где в качестве опорных сигналов используются ток j_x и одна из гармоник огибающей тока j_r (первая гармоника при модуляции импульсами; вторая гармоника выпрямленной косинусоиды — ток пропускается через диод либо двухполупериодный диодный мост — при модуляции косинусоидой).

Далее по формуле (10.9.6) рассчитываются $|\gamma_r|$ и $\arg \gamma_r$. Из экспериментально найденного отношения $|\gamma_x| / |\gamma_r|$ определяется $|\gamma_x|$. Экспериментально измеренная разность фаз $\arg \gamma_x - \arg \gamma_r$ используется для определения разности фаз $\arg \gamma_x - \arg \gamma_c$. Последняя характеризует сдвиг фазы сигнала γ_x по сравнению с фазой сигнала γ_c , который наблюдался бы, если бы в системе не было запаздывания:

$$\gamma_c = \gamma_m + \frac{\partial \gamma}{\partial q} (q - q_m) + \dots \quad (10.9.24)$$

при плотности тока $j_c = \Delta j \cos \omega_0 t$. Поскольку

$$q - q_m = \int_0^t j_c dt = \frac{\Delta j}{\omega_0} \cos \left(\omega_0 t - \frac{\pi}{2} \right), \quad (10.9.25)$$

то при малых $q - q_m$

$$\arg \gamma_c = [\arg j_c - \frac{\pi}{2} = \omega_0 t - \frac{\pi}{2}]. \quad (10.9.26)$$

Из формулы (10.9.6)

$$\arg \gamma_r = \omega_0 t - \frac{3}{4}\pi + \arg M. \quad (10.9.27)$$

Поэтому

$$\arg \gamma_x - \arg \gamma_c = \arg \gamma_x - \arg \gamma_r + \arg M - \frac{\pi}{4}. \quad (10.9.28)$$

Скорость монотонного роста температуры электролита в объеме, $(dT_s/dt)_m$, определяется аperiodическими членами правых частей (10.9.20) и

(10.9.22). Подставляя эти члены в (10.9.8), находим:

$$\left(\frac{dT_s}{dt}\right)_{ms} = \frac{1}{4} \Delta j^2 \frac{r_s}{\zeta_s \rho_s}, \quad \left(\frac{dT_s}{dt}\right)_{mr} = \frac{\alpha}{\pi} \Delta j^2 \frac{r_s}{\zeta_s \rho_s}. \quad (10.9.29)$$

Выведем соотношение (10.9.5). Подставим (10.9.4) в (10.9.19) и выделим компоненту с частотой $\omega_0/2\pi$:

$$(dQ/dt)_{\omega_0} = 1/2 \Delta j^2 r_s \cos \omega_0 t. \quad (10.9.30)$$

Этому соответствует значение $\Delta p_0 = \Delta j^2 r_s / 2$.

Сравнивая Δp_0 с Δp_s из (10.9.23) и учитывая (10.9.6), приходим к (10.9.5).

Для вывода соотношения (10.9.4) рассмотрим разложение поверхностного натяжения γ по степеням приращения плотности заряда q в системе без запаздывания;

$$\gamma - \gamma_0 = \frac{\partial \gamma}{\partial q} (q - q_m) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial q^2} (q - q_m)^2 + \dots \quad (10.9.31)$$

Интегрируя токи (10.9.1) и (10.9.2), находим соответственно

$$q(\omega_0) - q_m = 2 \frac{\Delta j}{\omega_0} \sin \frac{\omega_0}{2} t, \quad (10.9.32)$$

$$q(\omega_0, \omega) - q_m = \Delta j \left[\frac{1}{\omega + \omega_0} \sin \frac{\omega + \omega_0}{2} t + \frac{1}{\omega - \omega_0} \sin \frac{\omega - \omega_0}{2} t \right], \quad (10.9.33)$$

где q_m — фиксированное значение, около которого колеблется заряд. Подставляя (10.9.32) либо (10.9.33) в (10.9.31), находим составляющие γ на частоте $\omega_0/2\pi$:

$$\gamma(\omega_0) = - \frac{\partial^2 \gamma}{\partial q^2} \frac{\Delta j^2}{\omega_0^2} \cos \omega_0 t, \quad (10.9.34)$$

$$\gamma(\omega_0, \omega) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial q^2} \frac{\Delta j^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \cos \omega_0 t. \quad (10.9.35)$$

Отсюда следует (10.9.4).

Согласно (10.9.6) и (10.9.23), переменное тепловое натяжение, вызванное джоулевым нагревом электролита, пропорционально квадрату амплитуды плотности тока, в то время как переменное поверхностное натяжение линейно зависит от амплитуды плотности тока. Если плотность тока распределена по электроду неравномерно, то распределения Δj и Δj^2 , а вместе с ними $|\gamma_r|$ и $|\gamma_x|$ различны. Поэтому при тепловой калибровке, описанной в настоящем параграфе, нужно обеспечить равномерность распределения тока по поверхности электрода (§ 12.3). Если такие меры не приняты, то неравномерность распределения тока может быть учтена при калибровке путем введения эмпирического коэффициента, который достаточно определить один раз для данной формы электрода и данной частоты с помощью другого способа калибровки (§ 10.8), безразличного к характеру распределения тока.

Моделирование переменного поверхностного натяжения твердого тела путем джоулева нагрева электролита может быть применено также в случае, когда исследуемое твердое тело является диэлектриком. При этом линии тока, пропускаемого через электролит, направлены параллельно поверхности исследуемой пластины, а не нормально, как в случае твердого электрода. Соотношения, выведенные в настоящем параграфе, остаются справедливыми и в этом случае; в формулу (10.9.23) подставляется плотность тока в электролите вблизи поверхности пластины.

§ 10.10. ТЕПЛОВОЕ НАТЯЖЕНИЕ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Деформация, вызванная внутри твердого тела поверхностным натяжением, существенно зависит от фактора шероховатости (глава 9), тогда как на тепловое натяжение влияние фактора шероховатости не распространяется в обычных условиях измерений. Причина такого различия — в соотношении толщин межфазного слоя, слоя шероховатости и слоя, охваченного колебаниями температуры. Глубина проникания колебаний температуры T в фазу составляет на достаточно высоких частотах

$$\delta = \sqrt{2k/\zeta\rho\omega}, \quad (10.10.1)$$

где k — коэффициент теплопроводности; ζ — теплоемкость; ρ — плотность; ω — угловая частота. На расстоянии δ от поверхности амплитуда T ослабевает в e раз. Например, для платины $\delta = 88$ мкм при частоте 1 кГц и 8,8 мкм при частоте 100 кГц. Толщина слоя шероховатости — максимальная высота неровностей шероховатой поверхности — обычно не превосходит 1 мкм. Толщина межфазного слоя порядка 0,001 мкм. Отсюда видно, что поверхность, шероховатая для поверхностного натяжения, остается гладкой для теплового натяжения — до тех пор (до тех частот), пока тепловые напряжения действуют на глубине, много большей высоты неровностей шероховатой поверхности.

Дифференцированное влияние шероховатости на поверхностное и тепловое натяжение дает еще один способ разделения обоих эффектов. Меняя геометрию шероховатости, можно полностью исключить вклад поверхностного натяжения в регистрируемый сигнал. Здесь оказывается полезной продолговатая прямоугольная пластина с шероховатостью в форме одинаковых ребер треугольного профиля, расположенных поперек пластины.

Такой искусственный рельеф может быть создан на грани пластины механической обработкой. На поверхности рельефа остается естественная шероховатость, но она не существенна, если высота ее неровностей значительно меньше высоты ребер искусственного рельефа. В соответствии с (9.3.34) у такой пластины с ростом фактора шероховатости искусственного рельефа α равнодействующая поверхностного натяжения, направленная вдоль пластины, проходит через нуль и меняет знак. Согласно (9.3.34), нуль достигается при значении фактора шероховатости

$$\alpha_{cl} = \sqrt{(1+\nu)/\nu}. \quad (10.10.2)$$

Это значение α благоприятно для наблюдения теплового эффекта в чистом виде. Чтобы сохранить при этом сигнал от теплового эффекта, достаточно выбрать частоту в опыте такой, чтобы колебания температуры проникали в пластину на глубину, значительно большую высоты рельефа.

§ 10.11. ОБЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОНАМИ
В ВАКУУМЕ

В описанных выше процессах моделирования необходим жидкий электролит, граничащий с поверхностью твердого тела. Поэтому они не могут быть использованы для моделирования поверхностного натяжения твердого тела в вакууме. Необходимый для моделирования поверхностный источник тепла может быть получен в вакууме путем облучения проводящего твердого тела электронами. Это облучение производится последовательно при двух различных значениях амплитуды потенциала твердого тела, который колеблется с частотой моделируемого переменного поверхностного натяжения. Изменение потенциала производится по периодическому прямоугольному за-

кону с экстремальными значениями потенциала, имеющими разную полярность относительно потенциала эмиттера электронов.

Падение электронов на образец приводит к выделению тепла на его поверхности в основном за счет кинетической энергии электронов. Пульсация потока электронов создает периодические колебания температуры в приповерхностном слое образца, что приводит к колебаниям теплового натяжения. Благодаря тому, что облучение производится при двух разных амплитудах потенциала образца, известна разность соответствующих амплитуд натяжения. Полученный таким путем эталон используется для определения амплитуды колебаний истинного поверхностного натяжения, например измеряется чувствительность регистрирующего прибора.

Требуемая для моделирования амплитуда натяжения (порядка 1 дин/см) создается потоком электронов с плотностью порядка $1-0,1 \text{ ма/см}^2$ и с относительно низкой амплитудой энергии, порядка $1-10 \text{ эв}$. Ограничение энергии электронов необходимо для того, чтобы предотвратить распыление образца. С другой стороны, при низкой энергии электронов, соизмеримой с работой выхода электрона из исследуемого образца, значительное влияние на тепловой эффект оказывают работа выхода и (в меньшей степени) тепло Пельтье. Это влияние, однако, не зависит от потенциала образца и потому может быть исключено двумя последовательными облучениями образца при разных амплитудах его потенциала. Необходимость исключить влияние работы выхода возникает потому, что она зависит от состояния поверхности образца, заранее точно не известна и может меняться в процессе измерений.

При используемых значениях кинетической энергии электронов (1 эв и выше) действие давления электронного потока на образец ничтожно по сравнению с действием температурных напряжений и может не учитываться при моделировании с точностью до сотых долей процента. При необходимости погрешность, связанная с давлением, может быть оценена с помощью дополнительной операции моделирования при еще одном значении амплитуды потенциала образца.

Облучение может быть осуществлено с помощью устройства типа электровакуумного диода, в котором исследуемый образец в виде пластины, являющийся анодом, и эмиттер электронов, являющийся катодом, присоединены к генератору периодического прямоугольного напряжения.

Потенциал образца V относительно эмиттера и плотность тока на образце j колеблются с определенной частотой f по закону:

$$\begin{cases} V = V_{1,2} > 0, & j = j_{1,2} & \text{при } n\tau < t < \frac{2n+1}{2}\tau, \\ V = V_0 < 0, & j = 0 & \text{при } \frac{2n+1}{2}\tau < t < (n+1)\tau, \end{cases} \quad (10.11.1)$$

где t — время; $\tau = 1/f$ — период; n — целое число; $j_1 = j(V_1)$, $j_2 = j(V_2)$, причем $j = j(V)$ — вольтамперная характеристика диода; V_0 — запирающее напряжение (например, -1 эв).

Пусть $\Delta\theta$ — амплитуда сигнала на выходе прибора, регистрирующего переменное поверхностное натяжение по изгибу пластины образца, и пусть $\Delta\theta_1$ и $\Delta\theta_2$ — амплитуды этого сигнала, полученные в описанном процессе моделирования при значениях максимального потенциала V_1 и V_2 соответственно. Тогда чувствительность регистрирующего прибора по поверхностному натяжению составляет

$$\mu = \frac{1}{\pi^2 f} \frac{1}{1 - \nu} \frac{\kappa Y}{\xi_0} P(\xi) \frac{(V_2 - V_1) j_1 j_2}{(j_1 \Delta\theta_2 - j_2 \Delta\theta_1)}, \quad (10.11.2)$$

где прочие параметры и функция $P(\xi)$ определены в § 10.5.

Вклады работы выхода и тепла Пельтье в тепловое натяжение пропорциональны плотности потока электронов, но не их энергии. При использовании диодной системы изменение потенциала образца сопровождается изменением плотности тока и, следовательно, изменением указанных вкладов, чем и обусловлено их влияние на результаты моделирования. В устройстве типа пентода, где образец по-прежнему является анодом, возможно изменение потенциала при постоянной средней плотности тока (горизонтальный участок пентодной характеристики). Благодаря этому исключается влияние указанных факторов на переменную составляющую теплового натяжения и становится возможным моделирование при одной амплитуде потенциала образца.

При исследовании границы с газом последний должен быть откачан перед описанным моделированием (однако может быть использовано тепло, выделяющееся на образце при переносе тока ионизированным газом). Измерения эстанса в вакууме и газе целесообразно проводить на ровной поверхности, так как учет влияния фактора шероховатости в данном случае осложняется неравномерным распределением заряда. Он концентрируется на выступах, откуда передача натяжения основной массе образца затруднена (§ 9.7). Поэтому в газе плоская равнодействующая изотропной поверхности убывает с ростом фактора шероховатости быстрее, чем в жидком электролите. Исключение составляет анизотропная шероховатость в виде ребер, ориентированных вдоль измеряемого натяжения (§ 9.3).

Параметры вещества в поверхностном слое образца отличаются от параметров в объеме; переход электронов из объема на поверхность связан с преодолением потенциального барьера. Поэтому в общем случае изменение плотности заряда на границе образца с газом или вакуумом сопровождается обратимым выделением некоторого количества тепла, которое зависит, в частности, от состава поверхностного слоя.

Чтобы пояснить это явление, рассмотрим модель — биметаллическую пластину, в которой один металл нанесен в виде пленки на подложку из другого металла. Ток заряжения такой пластины, используемой в качестве обкладки конденсатора, проходит через границу двух металлов. Тепло выделяется и на этой границе (тепло Пельтье), и на внешней поверхности пленки, где скапливается заряд. Оба тепловых эффекта заведомо различны по величине. Поэтому суммарный тепловой эффект в пленке, уподобленной здесь поверхностному слою, отличен от нуля (составная пластина может быть использована для теплового моделирования натяжения).

На границе с жидким электролитом преобладание переменного поверхностного натяжения над тепловым (§ 10.7) достигается благодаря росту эстанса за счет адсорбции, а также по мере удаления потенциала от точки нулевого заряда. Последнее приводит к созданию сильных полей, которые недостижимы в обычных условиях на границе с газом (§ 4.13). Это обстоятельство способствует увеличению доли теплового натяжения в суммарном сигнале в случае газа по сравнению со случаем электролита. Средства отделения теплового натяжения в обоих случаях одинаковы.

Разложение колебаний поверхностного натяжения на гармоники связано с выяснением ряда вопросов. В настоящей главе обсуждаются: линейность разложения по степеням амплитуд плотностей заряда; коэффициенты разложения в системах с замедленной адсорбцией; комбинационные члены разложения в условиях совместного задания переменных тока и потенциала с различающимися частотами; высшие гармоники потенциала упруго деформируемого электрода; равнодействующие гармоник натяжения при неравномерном распределении переменного тока по исследуемой поверхности; разделение теплового натяжения и второй гармоники поверхностного натяжения, а также некоторые другие вопросы.

§ 11.1. ГАРМОНИКИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Основной способ измерения эстанса, которым получено большинство результатов настоящей работы, состоит в регистрации колебаний поверхностного натяжения γ , вызванных колебаниями потенциала φ , а вместе с ним и плотности заряда q твердого тела, находящегося в контакте с электролитом. Распространен случай, когда состояние межфазного слоя однозначно определяется одним либо двумя параметрами — φ и α , $\gamma = \gamma(\varphi)$ либо $\gamma = \gamma(\alpha, \varphi)$, где α — поверхностная плотность медленно адсорбирующихся частиц. Переменную составляющую γ получим, раскладывая эти функции по степеням $\varphi - \varphi_m$, $\alpha - \alpha_m$ в окрестности некоторых средних значений φ_m и α_m , около которых колеблются φ и α . В настоящем параграфе сделаем это для системы, в которой нет медленных процессов и γ зависит только от φ :

$$\gamma - \gamma_m = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k \gamma}{\partial \varphi^k} \right)_m (\varphi - \varphi_m)^k, \quad (11.1.1)$$

где индекс m указывает, что производные берутся при $\varphi = \varphi_m$. Пусть

$$\varphi = \varphi_m + \Delta\varphi \cos \omega t, \quad (11.1.2)$$

где ω — угловая частота; t — время. Тогда

$$\gamma - \gamma_m = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k \gamma}{\partial \varphi^k} \right)_m (\Delta\varphi)^k \cos^k \omega t. \quad (11.1.3)$$

Используем формулы

$$\cos^{2s-1} x = 2^{2-2s} \sum_{p=1}^s \binom{2s-1}{s-p} \cos(2p-1)x, \quad (11.1.4)$$

$$\cos^{2s} x = 2^{1-2s} \sum_{p=1}^s \binom{2s}{s-p} \cos 2px + 2^{-2s} \binom{2s}{s}, \quad (11.1.5)$$

где

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}.$$

Разобьем ряд (11.1.3) на две части, $(\gamma - \gamma_m)_1$ и $(\gamma - \gamma_m)_2$, первая из которых содержит слагаемые с нечетными степенями косинуса, а вторая — с четными. Тогда

$$(\gamma - \gamma_m)_1 = \sum_{s=1}^{\infty} a_{2s-1} 2^{2-2s} \sum_{p=1}^s \binom{2s-1}{s-p} \cos(2p-1)\omega t, \quad (11.1.6)$$

$$(\gamma - \gamma_m)_2 = \sum_{s=1}^{\infty} a_{2s} 2^{1-2s} \sum_{p=1}^s \binom{2s}{s-p} \cos 2p\omega t + \sum_{s=1}^{\infty} a_{2s} 2^{-2s} \binom{2s}{s}, \quad (11.1.7)$$

где

$$a_k = \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k \gamma}{\partial \varphi^k} \right) (\Delta \varphi)^k. \quad (11.1.8)$$

Сумма элементов матрицы $\{\alpha'_{sp}\}_n$, удовлетворяющих условию $p \leq s$, может быть представлена двояким образом:

$$\sum_{s=1}^n \sum_{p=1}^s \alpha'_{sp} = \sum_{p=1}^n \sum_{s=p}^n \alpha'_{sp}, \quad (11.1.9)$$

где в левой части первыми складываются элементы s -й строки, а в правой части — элементы p -го столбца. Применяя эту формулу к суммам (11.1.6) и (11.1.7), вынесем косинусы из-под знака первой суммы:

$$(\gamma - \gamma_m)_1 = \sum_{p=1}^{\infty} \cos(2p-1)\omega t \sum_{s=p}^{\infty} a_{2s-1} 2^{2-2s} \binom{2s-1}{s-p}, \quad (11.1.10)$$

$$(\gamma - \gamma_m)_2 = \sum_{p=1}^{\infty} \cos 2p\omega t \sum_{s=p}^{\infty} a_{2s} 2^{1-2s} \binom{2s}{s-p} + \sum_{s=1}^{\infty} a_{2s} 2^{-2s} \binom{2s}{s}. \quad (11.1.11)$$

Отсюда получаем амплитуды гармоник γ с номерами $2s-1$ и $2s$ (индексы снизу) по первой гармонике φ (индекс сверху):

$$\Delta_{2p-1}^{\varphi} \gamma = \sum_{s=p}^{\infty} \frac{2^{2-2s}}{(s-p)!(s+p-1)!} \left(\frac{\partial^{2s-1} \gamma}{\partial \varphi^{2s-1}} \right)_m (\Delta \varphi)^{2s-1}, \quad (11.1.12)$$

$$\Delta_{2p}^{\varphi} \gamma = \sum_{s=p}^{\infty} \frac{2^{1-2s}}{(s-p)!(s+p)!} \left(\frac{\partial^{2s} \gamma}{\partial \varphi^{2s}} \right)_m (\Delta \varphi)^{2s}. \quad (11.1.13)$$

Полагая в первой из этих формул $n = 2p-1$, $k = 2s-1$, а во второй $n = 2p$, $k = 2s$, приведем обе формулы к одному виду:

$$\Delta_n^{\varphi} \gamma = \sum_{k=n+2\nu}^{\infty} \frac{2^{1-k}}{\left(\frac{k-n}{2}\right)! \left(\frac{k+n}{2}\right)!} \frac{\partial^k \gamma}{\partial \varphi^k} (\Delta \varphi)^k, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \quad (11.1.14)$$

или

$$\Delta_n^{\varphi} \gamma = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{2^{1-n-2\nu}}{\nu! (n+\nu)!} \frac{\partial^{n+2\nu} \gamma}{\partial \varphi^{n+2\nu}} (\Delta \varphi)^{n+2\nu}, \quad (11.1.15)$$

$$\Delta_n^{\varphi} \gamma = \frac{2^{1-n}}{n!} (\Delta \varphi)^n \sum_{\nu=0}^{\infty} 2^{-2\nu} \frac{n!}{\nu! (n+\nu)!} \frac{\partial^{n+2\nu} \gamma}{\partial \varphi^{n+2\nu}} (\Delta \varphi)^{2\nu}. \quad (11.1.16)$$

Это — ряд по степеням $(\Delta\varphi)^2$:

$$\Delta_n^\varphi \gamma = \frac{2^{1-n}}{n!} (\Delta\varphi)^n \left[\frac{\partial^n \gamma}{\partial \varphi^n} + \frac{1}{4(n+1)} \frac{\partial^{n+2} \gamma}{\partial \varphi^{n+2}} (\Delta\varphi)^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{32(n+1)(n+2)} \frac{\partial^{n+4} \gamma}{\partial \varphi^{n+4}} (\Delta\varphi)^4 + \dots \right]. \quad (11.1.17)$$

Разложение γ на гармоники с номерами $n = 1, 2, \dots$ имеет вид

$$\gamma - \gamma_m^\varphi = \Delta_0^\varphi \gamma + \sum_{n=1}^{\infty} \Delta_n^\varphi \gamma \cos n\omega t, \quad (11.1.18)$$

где постоянная составляющая $\Delta_0^\varphi \gamma$ (эффект выпрямления γ) определяется вторым членом в правой части (11.1.7):

$$\Delta_0^\varphi \gamma = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} \Delta\varphi^2 + \frac{1}{64} \frac{\partial^4 \gamma}{\partial \varphi^4} \Delta\varphi^4 + \dots \quad (11.1.19)$$

Из (11.1.18) следует, что среднее по времени значение γ составляет

$$\gamma_{m0}^\varphi = \gamma_m^\varphi + \Delta_0^\varphi \gamma. \quad (11.1.20)$$

Оно отличается от исходного значения γ_m^φ , которое γ имело при заданном среднем потенциале φ_m и при $\Delta\varphi = 0$, т. е. до наложения переменного потенциала:

$$\gamma_m^\varphi = \gamma(\varphi_m). \quad (11.1.21)$$

Пусть теперь независимой переменной является плотность заряда q вместо потенциала φ и задано

$$q = q_m + \Delta q \cos \omega t. \quad (11.1.22)$$

Все полученные выше выражения остаются справедливыми при замене φ на q , например,

$$\Delta_n^q \gamma = \frac{2^{1-n}}{n!} \Delta q^n \left[\frac{\partial^n \gamma}{\partial q^n} + \frac{1}{4(n+1)} \frac{\partial^{n+2} \gamma}{\partial q^{n+2}} \Delta q^2 + \dots \right], \quad (11.1.23)$$

$$\gamma_{m0}^q = \gamma_m^q + \Delta_0^q \gamma, \quad (11.1.24)$$

$$\gamma_m^q = \gamma(q_m), \quad (11.1.25)$$

причем $\gamma(q) \equiv \gamma[\varphi(q)]$.

Рассмотрим важный для практики случай, когда одновременно заданы средний потенциал φ_m и переменный ток $j = -\Delta j \sin \omega t$, т. е. задана амплитуда $\Delta q = \Delta j / \omega$. При этом потенциал колеблется около среднего значения φ_m с амплитудой $\Delta\varphi = \Delta q / C$, где $C = \partial q / \partial \varphi$ — емкость электрода. Тогда из (11.1.20) и (11.1.19) находим с точностью до малых высшего порядка:

$$\gamma_{m0}^\varphi - \gamma_m^\varphi = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} \Delta\varphi^2 = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} \frac{1}{C^2} \Delta q^2, \quad (11.1.26)$$

причем выбрано $\gamma_{m0}^\varphi = \gamma_m^q$. На эту величину меняется постоянная составляющая γ при включении переменного тока. Следовательно, при импульсной модуляции переменного тока (интервалы включенного тока чередуются с интервалами выключенного тока) разность $\gamma_{m0}^q - \gamma_m^\varphi$ представляет собой амплитуду изменения γ на частоте модуляции при фиксированном φ_m . Если фиксировано q_m , то исходным значением (при выключенном токе) является

γ_m^q и, в соответствии с (11.1.24), указанная амплитуда составляет

$$\gamma_{m0}^q - \gamma_m^q = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial q^2} \Delta q^2. \quad (11.1.27)$$

Поскольку $\Delta q = \text{const}$, в первом случае снимается кривая $(\partial^2 \gamma / \partial \varphi^2) / C^2 - \varphi$, а во втором $\partial^2 \gamma / \partial q^2 - \varphi$.

Режимы $\varphi_m = \text{const}$ и $q_m = \text{const}$ означают, что соответственно φ_m и q_m не меняются с частотой модуляции f_0 . Режим $q_m = \text{const}$ достигается включением заградительного избирательного фильтра в цепь электрода либо пропусканием через электрод компенсирующего тока с частотой f_0 . Этот режим совместим с заданием потенциала на более низких частотах. Различие между режимами $\varphi_m = \text{const}$ и $q_m = \text{const}$ существенно при амплитудной модуляции (например, с целью раздельного измерения $\partial^2 \gamma / \partial q^2$ и тепловых натяжений, § 11.9). Оно, однако, не имеет значения при обычном измерении эстанса $\partial \gamma / \partial q$ путем регистрации первой гармоники натяжения.

Выше мы рассматривали гармоники натяжения γ , вызванные первой гармоникой φ либо q . Чисто синусоидальное изменение q возбуждает ряд гармоник φ . Поэтому гармоника γ по q выражается через некоторую совокупность гармоник γ , вызванных разными гармониками φ . Пусть $\Delta_{mn}^\varphi \gamma$ — m -я гармоника γ , вызванная n -й гармоникой φ . Аналогичен смысл $\Delta_{mn}^q \gamma$. Тогда

$$\Delta_{21}^q \gamma = \Delta_{21}^\varphi \gamma + \Delta_{12}^\varphi \gamma, \quad (11.1.28)$$

$$\Delta_{31}^q \gamma = \Delta_{31}^\varphi \gamma + 2(\Delta_{12}^\varphi \gamma \Delta_{21}^\varphi \gamma / \Delta_{11}^\varphi \gamma) + \Delta_{13}^\varphi \gamma. \quad (11.1.29)$$

Эти формулы могут быть получены с помощью замены переменной q на переменную φ в производных $\partial^n \gamma / \partial q^n$. Приведем несколько полезных для дальнейшего соотношений между производными γ :

$$\gamma_{qq} = \gamma_{\varphi\varphi} \varphi_q^2 + \gamma_{\varphi} \varphi_{qq}, \quad (11.1.30)$$

$$\gamma_{q\varphi} = \gamma_{q\varphi} / \varphi_q, \quad (11.1.31)$$

$$\gamma_{q\varphi} = \varphi_q (\gamma_{\varphi\varphi} - \gamma_{\varphi} \varphi_{qq}), \quad (11.1.32)$$

где $\gamma_{qq} = \partial^2 \gamma / \partial q^2$, $\gamma_{\varphi\varphi} = \partial^2 \gamma / \partial \varphi^2$, $\gamma_{q\varphi} = \partial (\partial \gamma / \partial q) / \partial \varphi$, $\varphi_q = 1/C$. Уравнение (11.1.30) поясняет, почему различные величины $\gamma_{\varphi\varphi} \varphi_q^2$ и γ_{qq} в правых частях формул (11.1.26) и (11.1.27).

§ 11.2. ЛИНЕАРИЗУЮЩЕЕ СВОЙСТВО ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ РЕГИСТРАЦИИ

Подставляя $n = 1$ в ряд (11.1.17), получим разложение для первой гармоники поверхностного натяжения γ :

$$\frac{\Delta_1^\varphi \gamma}{\Delta \varphi} = \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} + \frac{1}{8} \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \varphi^3} (\Delta \varphi)^2 + \dots \quad (11.2.9)$$

Величина $\Delta_1^\varphi \gamma / \Delta \varphi$, определяемая на опыте путем избирательной регистрации первой гармоники поверхностного натяжения, отличается от эстанса $\partial \gamma / \partial \varphi$ на остаток ряда, начинающийся со второго члена (11.2.1). Сравним первый и второй члены ряда (11.2.1) для системы, у которой влияние упругой деформации на плотность заряда мало (например, Pb в 0,01 N NaF). При этом

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \approx -q; \quad \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} \approx -\frac{\partial q}{\partial \varphi} = -C; \quad \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \varphi^3} \approx -\frac{\partial C}{\partial \varphi}, \quad (11.2.2)$$

где C — емкость межфазного слоя. Используем обычные для таких систем значения $q = 2 \cdot 10^{-5}$ кул/см², $C = 2 \cdot 10^{-5}$ ф/см², $\partial C / \partial \varphi = 1 \cdot 10^{-4}$ ф/см²·в.

Тогда при $\Delta\varphi = 0,1$ в второй член ряда (11.2.1) меньше первого в 160 раз. При такой скорости убывания членов ряда весь его остаток имеет порядок второго члена. В этих условиях даже при столь значительной амплитуде потенциала, как 0,1 в, искажениями от нелинейности системы можно пренебречь и считать измеряемую величину равной эстансу. Чувствительность приборов для измерения эстанса такова, что позволяет ограничиваться значениями $\Delta\varphi$ порядка 10 мв. Поэтому в практике измерений эстанса искажения от нелинейности системы подавно отсутствуют.

Естественная линейаризация системы достигается здесь благодаря избирательной регистрации γ на частоте изменения потенциала, т. е. благодаря выделению из суммарного изменения γ с частотой ω только гармонической компоненты с той же частотой.

Суммарное изменение γ дается формулой (11.1.1), куда подставляется (11.1.2). Полагая $\cos \omega t = 1$ (ωt кратно 2π), находим из (11.1.1) результат измерений, который был бы получен без избирательной регистрации:

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta\varphi} = \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2} \Delta\varphi + \dots \quad (11.2.3)$$

Используя значения q и C из приведенного выше примера, находим, что при $\Delta\varphi = 0,1$ в второй член разложения (11.2.3) составляет 0,05 от первого члена. Погрешность оказывается значительно выше, чем при избирательной регистрации. Из (11.2.1) и (11.2.3) следует, что разница в погрешностях еще больше при меньших $\Delta\varphi$, так как с избирательной регистрацией погрешность убывает как $(\Delta\varphi)^2$, а без нее — как $\Delta\varphi$. Квадратичный характер убывания погрешности с $\Delta\varphi$ сохраняется при избирательной регистрации высших гармоник γ и колебаний γ на комбинационных частотах. Для гармоник это видно из (11.1.17).

При малых $\Delta\varphi$ из (11.1.17) следует

$$\Delta_n^{\circ}\gamma = \frac{2^{1-n}}{n!} \frac{\partial^n\gamma}{\partial\varphi^n} (\Delta\varphi)^n. \quad (11.2.4)$$

Компонента γ на частоте $n\omega$:

$$\gamma(n\omega) = \Delta_n^{\circ}\gamma \cos n\omega t. \quad (11.2.5)$$

Разложение (11.1.17) дает простой способ экспериментальной проверки того, выполнен ли критерий малости $\Delta\varphi$. Вместо того чтобы рассчитывать сумму ряда (11.1.17) и сопоставлять ее с первым членом, достаточно проверить, пропорциональна ли измеряемая амплитуда натяжения соответствующей степени амплитуды потенциала или тока:

$$\Delta_n^{\circ}\gamma \sim (\Delta\varphi)^n, \quad \Delta_n^{\circ}\gamma \sim (\Delta j)^n. \quad (11.2.6)$$

Для первой гармоники зависимость между этими амплитудами должна быть линейной.

Обычно амплитуда $\Delta_n^{\circ}\gamma$ регистрируется не при одном значении потенциала, а в некотором интервале его значений, давая кривую $\Delta_n^{\circ}\gamma - \varphi$. Отсюда вытекает дополнительный способ проверки того, что условие малости $\Delta\varphi$ выполнено во всем интервале потенциалов: кривые $\Delta_n^{\circ}\gamma - \varphi$, полученные при разных $\Delta\varphi$, должны быть подобны друг другу; то же относится к кривым $\Delta_n^{\circ}\gamma - \varphi$, полученным при разных Δq (рис. П.2.2, а, см. Приложение 2).

У системы Pt—1N H₂SO₄ заряд поверхности платины и емкость межфазного слоя возрастают на порядок при переходе потенциала электрода из кислородной области ($\varphi > 0,8$ в) в водородную ($\varphi < 0,3$ в). Следовательно, при заданной амплитуде плотности тока значения $\Delta\varphi$ в водородной области на порядок ниже, чем в кислородной. Поэтому при одном и том же требовании

к малости $\Delta\varphi$ допускаемое значение плотности тока в водородной области на порядок выше, чем в кислородной. Аналогично положение в других системах с сильной зависимостью емкости электрода от потенциала.

Если подобие между кривыми $\Delta_n^2\gamma - \varphi$, снятыми при разных $\Delta\varphi$, нарушено, то это показывает, что максимальное $\Delta\varphi$ не является малым. Благодаря ему остаток ряда в правой части (11.1.17) становится сравнимым с первым членом ряда. Зависимости первого члена ряда и остатка ряда от потенциала различны, поскольку в них входят разные производные γ . Это отражается на форме кривой. Чтобы использовать этот критерий, необходимо обеспечить идентичность прочих условий, в которых снимаются кривые. В частности, увеличение $\Delta\varphi$ не должно сопровождаться значительным сдвигом границ развертки среднего потенциала φ_m .

§ 11.3. ЭТАНС НА КОМБИНАЦИОННЫХ ЧАСТОТАХ

При малых синусоидальных колебаниях φ с некоторой частотой $\omega/2\pi$ амплитуда n -й гармоники γ пропорциональна производной $\partial^n\gamma/\partial\varphi^n$. Найти эту производную можно и другим способом, применяя амплитудно модулированные колебания φ :

$$\varphi - \varphi_m = \Delta\varphi \cos \omega_0 t \cos \omega t \quad \text{при} \quad n = 2s, \quad (11.3.1)$$

$$\varphi - \varphi_m = \Delta\varphi \cos \omega_0 t (\sin \omega t - \cos 2\omega t) \quad \text{при} \quad n = 2s + 1, \quad (11.3.2)$$

где $\omega_0 \ll \omega$. В ряде (11.1.1) производная $\partial^n\gamma/\partial\varphi^n$ служит множителем при $(\varphi - \varphi_m)^n$. Из (11.1.4) и (11.1.5)

$$\cos^n \omega_0 t = 2^{1-n} \cos n\omega_0 t + \dots, \quad (11.3.3)$$

где оставлен член с аргументом максимальной кратности. Чтобы в разложении (11.1.1) присутствовала компонента с частотой $n\omega_0$, степени $\cos^n \omega t$ и $(\sin \omega t - \cos 2\omega t)^n$ должны содержать постоянное слагаемое. Из (11.1.5) при $n = 2s$

$$\cos^{2s} \omega = \frac{1}{2^{2s}} \binom{2s}{s} + \dots = \frac{1}{2^{2s}} \frac{(2s)!}{(s!)^2} + \dots \quad (11.3.4)$$

При $n = 2s + 1$ постоянную дает член $-n \sin^{n-1} \omega t \cos 2\omega t$,

$$(\sin \omega t - \cos 2\omega t)^{2s+1} = (2s+1) \frac{1}{2^{2s}} \frac{(2s)!}{(s+1)!(s-1)!} + \dots \quad (11.3.5)$$

Окончательно

$$(\varphi - \varphi_m)^{2s} = 2^{1-4s} \frac{(2s)!}{(s!)^2} \Delta\varphi^{2s} \cos 2s\omega_0 t + \dots, \quad (11.3.6)$$

$$(\varphi - \varphi_m)^{2s+1} = 2^{-4s} \frac{(2s+1)!}{(s+1)!(s-1)!} \Delta\varphi^{2s+1} \cos (2s+1)\omega_0 t + \dots \quad (11.3.7)$$

Таким образом, изменение потенциала по закону (11.3.1) при четном n и по закону (11.3.2) при нечетном n дает возможность измерить $\partial^n\gamma/\partial\varphi^n$ путем регистрации γ на частоте $n\omega_0 \ll \omega$:

$$\gamma [2s\omega_0] = \frac{\partial^{2s}\gamma}{\partial\varphi^{2s}} \frac{1}{2^{4s-1}} \frac{1}{(s!)^2} \Delta\varphi^{2s} \cos 2s\omega_0 t, \quad (11.3.8)$$

$$\gamma [(2s+1)\omega_0] = \frac{\partial^{2s+1}\gamma}{\partial\varphi^{2s+1}} \frac{1}{2^{4s}} \frac{1}{(s+1)!(s-1)!} \Delta\varphi^{2s+1} \cos (2s+1)\omega_0 t. \quad (11.3.9)$$

При $n = 3$

$$\gamma[3\omega_0] = \frac{1}{32} \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \Phi^3} \Delta \Phi^3 \cos 3\omega_0 t, \quad (11.3.10)$$

$$\gamma[\omega_0] = \frac{3}{32} \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \Phi^3} \Delta \Phi^3 \cos \omega_0 t, \quad (11.3.11)$$

где первое следует из (11.3.9), а второе получено отдельным расчетом путем выделения частоты ω_0 при $n = 3$. Отсюда видно, что при $n = 3$ вместо частоты $3\omega_0$ для регистрации $\partial^3 \gamma / \partial \Phi^3$ может быть использована частота ω_0 . Это возможно благодаря тому, что при возведении (11.3.2) в степень слагаемое $\cos \omega_0 t$ появляется лишь начиная с $n = 3$, так что в ряду (11.1.1) при достаточно малом $\Delta \Phi$ на частоте ω_0 остается только компонента третьего члена. При $n > 3$ частоту ω_0 применить нельзя, поскольку вклад третьего члена на этой частоте преобладает над вкладами членов более высокого порядка, пропорциональных более высоким степеням $\Delta \Phi$. Приведенные соотношения справедливы не только для поверхностного натяжения γ , но и для любой другой величины, зависящей от Φ нелинейно. Однако для поверхностного натяжения измерения одной из высших гармоник на частоте модуляции ω_0 имеет особый смысл, поскольку измерения на частоте $2\omega_0$ осложнены действием теплового натяжения (§ 10.9).

Одно из специфических свойств γ как неэлектрической величины состоит в существовании смешанной производной $\gamma_{q\Phi} = \partial(\partial\gamma/\partial q)/\partial\Phi$, аналога которой нет у зависимостей электрических величин q и Φ друг от друга. Она выражает наклон кривой эстанс—потенциал (§ 4.8). Вместе с тем она не является обычной частной производной второго порядка, так как γ зависит от Φ через посредство q , $\gamma = \gamma[q(\Phi)]$. Наклон $\gamma_{q\Phi}$ может быть измерен непосредственно из кривой $|\partial\gamma/\partial q|-\Phi$, однако вблизи нуля эстанса такое измерение осложнено изломом кривой. Регистрация γ на комбинационной частоте дает независимый способ определения $\gamma_{q\Phi}$.

Подставив

$$q - q_m = \Delta q_1 \cos \omega_1 t + \Delta q_2 \cos \omega_2 t \quad (11.3.12)$$

в разложение

$$\gamma - \gamma_m = \gamma_q(q - q_m) + \frac{1}{2} \gamma_{qq}(q - q_m)^2 + \dots, \quad (11.3.13)$$

находим компоненту γ на комбинационных частотах

$$\gamma[\omega_2 \pm \omega_1] = \frac{1}{4} \gamma_{qq} \Delta q_1 \Delta q_2 \cos(\omega_2 \pm \omega_1) t. \quad (11.3.14)$$

Здесь $\gamma_q = \partial\gamma/\partial q$, $\gamma_{qq} = \partial^2\gamma/\partial q^2$. Колебания плотности заряда с амплитудой Δq_1 сопровождаются колебаниями потенциала с амплитудой $\Delta\Phi_1$:

$$\Delta q_1 = (\partial q / \partial \Phi) \Delta \Phi_1. \quad (11.3.15)$$

Подставим это в (11.3.14) и воспользуемся равенствами $(\partial^2\gamma/\partial q^2)(\partial q/\partial\Phi) = \partial(\partial\gamma/\partial q)/\partial\Phi = \gamma_{q\Phi}$:

$$\gamma[\omega_2 \pm \omega_1] = \frac{1}{4} \gamma_{q\Phi} \Delta \Phi_1 \Delta q_2 \cos(\omega_2 \pm \omega_1) t. \quad (11.3.16)$$

Таким образом, измерение зависимости $\gamma[\omega_2 \pm \omega_1]$ от потенциала дает кривые

$$\begin{cases} \gamma_{qq} - \Phi & \text{при } \Delta q_1 = \text{const}, \Delta q_2 = \text{const}, \\ \gamma_{q\Phi} - \Phi & \text{при } \Delta \Phi_1 = \text{const}, \Delta q_2 = \text{const}, \end{cases} \quad (11.3.17)$$

где амплитуды считаются постоянными вдоль кривой. Для задания $\Delta\varphi$ удобна меньшая частота. Например, $\omega_1/2\pi = 300$ гц, $\omega_2/2\pi = 1500$ гц, $(\omega_2 - \omega_1)/2\pi = 1200$ гц.

§ 11.4. МЕДЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АМПЛИТУДНОЙ МОДУЛЯЦИИ

Пусть γ зависит от двух переменных — потенциала электрода φ и поверхностной плотности α частиц некоторого сорта А, адсорбирующихся на электроде с конечной скоростью, $\gamma = \gamma(\alpha, \varphi)$. Стационарное значение α_0 плотности α устанавливается со скоростью (§ 5.4)

$$d\alpha/dt = -k(\alpha - \alpha_0), \quad (11.4.1)$$

где k — константа скорости. Оно зависит от потенциала, $\alpha_0 = \alpha_0(\varphi)$. Обозначим индексом m средние значения, около которых колеблются величины при периодическом изменении потенциала. Разложим α_0 в ряд:

$$\alpha_0 - \alpha_m = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \alpha_0}{\partial \varphi^k} (\varphi - \varphi_m)^k. \quad (11.4.2)$$

Пусть колебания φ с высокой частотой ω модулированы по амплитуде с низкой частотой ω_0 и описываются одним из выражений (11.3.1), (11.3.2). Рассмотрим случай

$$\omega_0 \ll k \ll \omega. \quad (11.4.3)$$

Определим компоненту γ на частоте, кратной ω_0 . Разложим γ в ряд по степеням $(\alpha - \alpha_m)$ и $(\varphi - \varphi_m)$:

$$\begin{aligned} \gamma(\alpha, \varphi) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum_{s=0}^k \binom{k}{s} \frac{\partial^k \gamma}{\partial \alpha^s \partial \varphi^{k-s}} (\alpha - \alpha_m)^s (\varphi - \varphi_m)^{k-s} = \\ &= \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} (\alpha - \alpha_m) + \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} (\varphi - \varphi_m) + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \alpha^2} (\alpha - \alpha_m)^2 + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \alpha \partial \varphi} (\alpha - \alpha_m) (\varphi - \varphi_m) + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} (\varphi - \varphi_m)^2 \right] + \\ &\quad + \left[\frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \alpha^3} (\alpha - \alpha_m)^3 + 3 \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \alpha^2 \partial \varphi} (\alpha - \alpha_m)^2 (\varphi - \varphi_m) + \right. \\ &\quad \left. + 3 \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \alpha \partial \varphi^2} (\alpha - \alpha_m) (\varphi - \varphi_m)^2 + \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \varphi^3} (\varphi - \varphi_m)^3 \right] + \dots \end{aligned} \quad (11.4.4)$$

Решение задачи включает следующие этапы: подстановка $\varphi - \varphi_m$ из (11.3.1) либо (11.3.2) в (11.4.2); подстановка (11.4.2) в (11.4.1) и вычисление $\alpha - \alpha_m$ из полученного дифференциального уравнения; подстановка разностей $\alpha - \alpha_m$ и $\varphi - \varphi_m$, представленных в виде тригонометрических сумм, в ряд (11.4.4) и выделение членов с аргументом $n\omega_0$, где n — заданное целое число.

При $\alpha_0 - \alpha_m = \Delta\alpha \cos \Omega t$ решение дифференциального уравнения (11.4.1) дает

$$\alpha - \alpha_m = \frac{\Delta\alpha}{\sqrt{1 + \frac{\Omega^2}{k}}} \cos \left(\omega t - \arctg \frac{\Omega}{k} \right). \quad (11.4.5)$$

При $\omega_0 \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$, что эквивалентно условию (11.4.3):

$$\alpha - \alpha_m \rightarrow \alpha_0 - \alpha_m \quad \Omega = \omega_0, \quad (11.4.6)$$

$$\alpha - \alpha_m \rightarrow 0 \quad \Omega = \omega. \quad (11.4.7)$$

Поэтому, чтобы получить $\alpha - \alpha_m$, соответствующее разности $\alpha_0 - \alpha_m$, представленной разложением (11.4.2), достаточно в этом разложении — после за-

мены $\varphi - \varphi_m$ функциями (11.3.1) и (11.3.2) — положить равными нулю все члены, в аргумент которых входит частота ω . Таким путем находим для (11.3.1):

$$\alpha - \alpha_m = \frac{1}{8} \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial \varphi^2} (1 + \cos 2\omega_0 t) \Delta \varphi^2 + \frac{1}{512} \frac{\partial^4 \alpha_0}{\partial \varphi^4} (\cos 4\omega_0 t + 4 \cos 2\omega_0 t + 3) \Delta \varphi^4 + \dots, \quad (11.4.8)$$

для (11.3.2):

$$\alpha - \alpha_m = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial \varphi^2} \cos 2\omega_0 t \Delta \varphi^2 + \frac{1}{32} \frac{\partial^3 \alpha_0}{\partial \varphi^3} (\cos 3\omega_0 t + 3 \cos \omega_0 t) \Delta \varphi^3 + \dots \quad (11.4.9)$$

Многократным в этих формулах обозначены члены, содержащие более высокие степени $\Delta \varphi$. Подстановка (11.3.1) и (11.4.8), а также (11.3.2) и (11.4.9) в ряд (11.4.4) и выделение членов с частотами, кратными ω_0 , и минимальными степенями $\Delta \varphi$ дают:

$$\gamma(2\omega_0, \omega) = \frac{1}{8} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} \right) \Delta \varphi^2 \cos 2\omega_0 t, \quad (11.4.10)$$

$$\gamma(4\omega_0, \omega) = \frac{1}{512} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\partial^4 \alpha}{\partial \varphi^4} + \frac{\partial^4 \gamma}{\partial \varphi^4} + 2 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \alpha^2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \right)^2 + 4 \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \alpha \partial \varphi^2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \right] \Delta \varphi^4 \cos 4\omega_0 t \quad (11.4.11)$$

при $\varphi - \varphi_m = \Delta \varphi \cos \omega_0 t \cos \omega t$;

$$\gamma(\omega_0, \omega) = \frac{3}{32} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\partial^3 \alpha}{\partial \varphi^3} + \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \varphi^3} \right) \Delta \varphi^3 \cos \omega_0 t, \quad (11.4.12)$$

$$\gamma(3\omega_0, \omega) = \frac{1}{32} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\partial^3 \alpha}{\partial \varphi^3} + \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \varphi^3} \right) \Delta \varphi^3 \cos 3\omega_0 t \quad (11.4.13)$$

при $\varphi - \varphi_m = \Delta \varphi \cos \omega_0 t (\sin \omega t - \cos 2\omega t)$. В этих формулах индекс 0 при α опущен; величины $\partial^n \alpha / \partial \varphi^n$ обозначают производные равновесного значения, α_0 , по φ . Аналогичные результаты могут быть получены в случае, когда медленно адсорбируются частицы нескольких сортов и γ зависит от их плотностей $\alpha_1, \alpha_2, \dots$, $\gamma = \gamma(\alpha_1, \alpha_2, \dots; \varphi)$. Например, вместо (11.4.12) будет:

$$\gamma(\omega_0, \omega) = \frac{3}{32} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_1} \frac{\partial^3 \alpha_1}{\partial \varphi^3} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha_2} \frac{\partial^3 \alpha_2}{\partial \varphi^3} + \dots + \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \varphi^3} \right) \Delta \varphi^3 \cos \omega_0 t. \quad (11.4.14)$$

Смысл частных производных $\partial^n \gamma / \partial \varphi^n$ в настоящем параграфе иной, чем в предыдущем, поскольку γ здесь рассматривается как функция двух переменных, α и φ . В предыдущем параграфе частоты ω и ω_0 были таковы, что все процессы на поверхности можно было считать быстрыми, т. е. $\omega_0 < \omega \ll \ll k$. В этих условиях формулы (11.3.8) — (11.3.11) легко обобщаются на случай $\gamma = \gamma(\alpha, \varphi)$. Для этого частные производные в этих формулах должны быть заменены на полные производные по φ с учетом зависимости α от φ . Например, вместо (11.3.11):

$$\begin{aligned} \gamma(\omega_0, \omega) = \frac{3}{32} \frac{d^3 \gamma}{d \varphi^3} \Delta \varphi^3 \cos \omega_0 t = \frac{3}{32} \left[\frac{\partial^3 \gamma}{\partial \alpha^3} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)^3 + 3 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \alpha^2 \partial \varphi} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)^2 + \right. \\ \left. + 3 \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \alpha \partial \varphi^2} \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} + 3 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \alpha \partial \varphi} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} + 3 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \alpha^2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\partial^3 \alpha}{\partial \varphi^3} + \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \varphi^3} \right] \Delta \varphi^3 \cos \omega_0 t. \end{aligned} \quad (11.4.15)$$

Таким образом, по мере увеличения частоты ω колебания γ , регистрируемые на фиксированной частоте ω_0 , изменяются от величины (11.4.15) при $\omega_0 < \omega \ll k$ до величины (11.4.12) при $\omega_0 \ll k \ll \omega$. Образующаяся при этом

ступень на кривой $\gamma(\omega_0, \omega) - \omega$ указывает на медленность процесса адсорбции в данном диапазоне ω . Однако увеличение ω не освобождает измеряемую величину $\gamma(\omega_0, \omega)$ от влияния медленного процесса в противоположность тому, как обстоит дело при измерении гармоник γ , вызванных колебаниями φ с одной угловой частотой ω . Действительно, если ω настолько велико, что $k \ll \omega$, то результат измерения на частотах $2\omega, 3\omega, \dots$ (которые еще сильнее превосходят k) получится таким, как если бы адсорбция вещества А вовсе не происходила. При этом продолжает действовать формула (11.1.17), из которой следует

$$\gamma(2\omega) = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} (\Delta \varphi)^2 \cos 2\omega t, \quad (11.4.16)$$

$$\gamma(3\omega) = \frac{1}{24} \frac{\partial^3 \gamma}{\partial \varphi^3} (\Delta \varphi)^3 \cos 3\omega t. \quad (11.4.17)$$

В отличие от (11.4.10) и (11.4.13), эти формулы позволяют из данных опыта рассчитать производные $\partial^n \gamma / \partial \varphi^n$ в чистом виде.

§ 11.5. ВАРИАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ПОТЕНЦИАЛА

Описываемый ниже способ позволяет расширить диапазон частот при регистрации зависимости вторых гармоник потенциала и поверхностного натяжения от среднего потенциала поляризуемого электрода.

Амплитуда плотности тока, необходимая для получения некоторой заданной амплитуды второй гармоники потенциала либо натяжения, возрастает с ростом частоты. Это приводит к росту омического падения потенциала в объеме электролита и к необходимости увеличить амплитуду напряжения на выходе генератора, питающего цепь электрода переменным током. Как правило, это приводит к усилению нелинейных искажений тока. Возрастающая в результате этого вторая гармоника омического падения потенциала накладывается на измеряемую вторую гармонику потенциала электрода.

Чтобы ослабить указанные эффекты, необходимо уменьшить сопротивление электролита. Это достигается изготовлением основного электрода в виде двух одинаковых параллельных друг другу пластин (биполярный электрод). Регулируемый зазор между пластинами заполнен электролитом. Средний потенциал пластин поддерживается одинаковым с помощью вспомогательного электрода, расположенного вне зазора. Между пластинами пропускается переменный ток с необходимой частотой.

Пусть $\varphi_1, \varphi_2, q_1, q_2$ — потенциалы и плотности заряда первой и второй пластин, φ_0 и q_0 — средние значения потенциала и плотности заряда, одинаковые у обеих пластин. Вначале рассмотрим область частот, в которой поверхностные процессы можно считать быстрыми и рассматривать потенциал электрода как функцию одного переменного — плотности заряда. Тогда

$$\left\{ \begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi(q_0) + \frac{d\varphi}{dq}(q_0)(q_1 - q_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2\varphi}{dq^2}(q_0)(q_1 - q_0)^2 + \\ &\quad + \frac{1}{3!} \frac{d^3\varphi}{dq^3}(q_0)(q_1 - q_0)^3 + \dots \\ \varphi_2 &= \varphi(q_0) + \frac{d\varphi}{dq}(q_0)(q_2 - q_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2\varphi}{dq^2}(q_0)(q_2 - q_0)^2 + \\ &\quad + \frac{1}{3!} \frac{d^3\varphi}{dq^3}(q_0)(q_2 - q_0)^3 + \dots \end{aligned} \right. \quad (11.5.1)$$

Поскольку

$$q_1 - q_0 = -(q_2 - q_0), \quad (11.5.2)$$

то

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 2 \left[\frac{d\varphi}{dq} (q - q_0) + \frac{1}{3!} \frac{d^3\varphi}{dq^3} (q - q_0)^3 + \dots \right] \quad (11.5.3)$$

(мы опустили аргумент q_0 у производных и индекс 2 у q). Отсюда видно, что при обычном синусоидальном токе, $j = -\Delta j \sin \omega t$, $q - q_0 = \Delta q \cos \omega t$, разность потенциалов между пластинами биполярного электрода не содержит второй гармоники, т. е. составляющей на частоте 2ω . Получить эту составляющую можно, сообщая пластинам неодинаковые средние потенциалы либо пропуская ток в виде суммы двух синусоид с угловыми частотами $\omega_0 \ll \omega$:

$$j = -\Delta j_0 \sin \omega_0 t - \Delta j \sin \omega t, \quad (11.5.4)$$

соответственно чему

$$q - q_0 = \Delta q_0 \cos \omega_0 t + \Delta q \cos \omega t, \quad (11.5.5)$$

где

$$\Delta q_0 = \Delta j_0 / \omega_0, \quad \Delta q = \Delta j / \omega. \quad (11.5.6)$$

Подставив (11.5.5) в (11.5.3), находим

$$\begin{aligned} \varphi_2 - \varphi_1 = 2 \left[\frac{d\varphi}{dq} (\Delta q_0 \cos \omega_0 t + \Delta q \cos \omega t) + \right. \\ \left. + \frac{1}{3!} \frac{d^3\varphi}{dq^3} (\Delta q_0^3 \cos^3 \omega_0 t + 3\Delta q_0^2 \Delta q \cos^2 \omega_0 t \cos \omega t + \right. \\ \left. + 3\Delta q_0 \Delta q^2 \cos \omega_0 t \cos^2 \omega t + \Delta q^3 \cos^3 \omega t) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (11.5.7)$$

Поскольку $\omega_0 \ll \omega$ и тем более $\omega_0 \ll 2\omega$, то $2\omega \pm \omega_0 \approx 2\omega$. Поэтому при достаточной полосе пропускания избирательного усилителя, настроенного на частоту 2ω , регистрируется член

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{2\omega} = \frac{1}{2} \frac{d^3\varphi}{dq^3} \Delta q_0 \Delta q^2 \cos \omega_0 t \cos 2\omega t. \quad (11.5.8)$$

Высокочастотное детектирование дает огибающую — коэффициент при $\cos 2\omega t$, содержащий (в зависимости от вида детектирования) $\cos \omega_0 t$ либо $|\cos \omega_0 t|$. Эта огибающая может быть дополнительно усилена на частоте ω_0 либо $2\omega_0$.

В сильных полях, необходимых для получения больших плотностей тока через электролит, существенна зависимость сопротивления электролита от напряженности поля, или от плотности тока j . Поскольку сопротивление не зависит от направления тока в электролите, то эта зависимость, представленная в виде ряда, содержит только четные степени j :

$$r = r_0 + r_2 j^2 + \dots, \quad (11.5.9)$$

где r — сопротивление электролита в зазоре между пластинами, отнесенное к единице площади одной пластины, r_0, r_2, \dots — коэффициенты ряда. Падение потенциала в электролите составляет

$$\varphi_r = jr = r_0 j + r_2 j^3 + \dots \quad (11.5.10)$$

Подставляя сюда выражение для тока (11.5.4) и учитывая (11.5.6), получим

$$\begin{aligned} \varphi_r = -r_0 (\omega_0 \Delta q_0 \cos \omega_0 t + \omega \Delta q \cos \omega t) - r_2 (\omega_0^3 \Delta q_0^3 \cos^3 \omega_0 t + \\ + 3\omega_0^2 \omega \Delta q_0^2 \Delta q \cos^2 \omega_0 t \cos \omega t + 3\omega_0 \omega^2 \Delta q_0 \Delta q^2 \cos \omega_0 t \cos^2 \omega t + \\ + \omega^3 \Delta q^3 \cos^3 \omega t) - \dots \end{aligned} \quad (11.5.11)$$

Составляющая φ_r на частоте 2ω (при условии $\omega_0 \ll \omega$)

$$(\varphi_r)_{2\omega} = -\frac{3}{2} r_2 \omega_0 \omega^2 \Delta q_0 \Delta q^2 \cos \omega_0 t \cos 2\omega t. \quad (11.5.12)$$

Из (11.5.7) и (11.5.11) могут быть получены также составляющие $\varphi_2 - \varphi_1$ и φ_r на частоте 3ω :

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{3\omega} = \frac{1}{12} \frac{d^3\varphi}{dq^3} \Delta q^3 \cos 3\omega t, \quad (11.5.13)$$

$$(\varphi_r)_{3\omega} = -\frac{1}{4} r_2 \omega^3 \Delta q^3 \cos 3\omega t. \quad (11.5.14)$$

Сравним каждую из амплитуд $\varphi_2 - \varphi_1$ и φ_r при частотах регистрации 2ω и 3ω . Будем считать $\Delta q_0 = \Delta q$, что легко выполнимо на опыте. Деля (11.5.8) на (11.5.13) и (11.5.12) на (11.5.14), находим

$$\frac{\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)_{2\omega}}{\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)_{3\omega}} = 6, \quad (11.5.15)$$

$$\frac{\Delta(\varphi_r)_{2\omega}}{\Delta(\varphi_r)_{3\omega}} = 6 \frac{\omega_0}{\omega}, \quad (11.5.16)$$

или

$$\frac{\Delta(\varphi_r)_{2\omega}}{\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)_{2\omega}} / \frac{\Delta(\varphi_r)_{3\omega}}{\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)_{3\omega}} = \frac{\omega_0}{\omega}. \quad (11.5.17)$$

Таким образом, относительная величина погрешности, вносимой нелинейным сопротивлением электролита, убывает в ω/ω_0 раз при переходе от измерения третьей гармоники к измерению вариации второй гармоники. Значение ω_0 приемлемо, если дальнейшее его уменьшение не меняет результата измерений (экстраполяция результата к $\omega_0 = 0$). Так как $\omega_0 \ll \omega$ (например, $\omega_0/2\pi = 10^2$ гц при $\omega/2\pi = 10^8$ гц), то описанный способ обеспечивает практически полное исключение указанной погрешности.

Основная задача рассматриваемых измерений на высоких частотах ω — определить скорость поверхностного процесса, т. е. найти критическую частоту $\omega = \omega_c$, в окрестности которой этот процесс начинает значительно отставать от изменения потенциала. Пока эта частота не достигнута, процесс считается быстрым.

Измерения проводятся следующим образом. Снимаются кривые амплитуды вариации второй гармоники — средний потенциал при разных фиксированных частотах ω , возрастающих с каждой новой кривой. Частоты, при которых кривая сохраняет свою первоначальную форму, лежат ниже критической частоты, признаком которой является существенная деформация кривой.

Рост погрешности $\Delta\varphi_r$ по мере возрастания частоты — причина кажущейся деформации кривой. Формула (11.5.17) для относительных погрешностей получена в диапазоне частот ниже критической (производные $d^n\varphi/dq^n$ не зависят от частоты).

Случай частоты, много большей критической, рассматривается аналогично тому, как это было сделано в предыдущем параграфе. При $\omega \gg \omega_c$

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{2\omega} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^3\varphi}{\partial q^2 \partial x} \frac{\partial x}{\partial q} + \frac{\partial^3\varphi}{\partial q^3} \right] \Delta q_0 \Delta q \cos \omega_0 t \cos 2\omega t, \quad (11.5.18)$$

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{3\omega} = \frac{1}{12} \frac{\partial^3\varphi}{\partial q^3} \Delta q^3 \cos 3\omega t. \quad (11.5.19)$$

Выражения (11.5.12) и (11.5.14) остаются при $\omega \gg \omega_c$ без изменения. Оценка (11.5.17) сохраняет порядок величины.

Вариация второй гармоники поверхностного натяжения γ при заданной амплитуде поверхностной плотности заряда q описывается теми же выражениями (11.5.8) и (11.5.18), только с заменой в них φ на γ ; φ и γ рассматриваются как функции двух переменных — поверхностных плотностей заряда

q и медленно адсорбирующихся частиц α ; $\varphi = \varphi(\alpha, q)$, $\gamma = \gamma(\alpha, q)$; $\alpha(q)$ — зависимость в равновесных условиях.

Замена q на φ в качестве независимой переменной — переход от $\gamma(\alpha, q)$ и $\varphi(\alpha, q)$ к $\gamma(\alpha, \varphi)$ и $q(\alpha, \varphi)$ и наоборот — достигается в формулах настоящего и предыдущего параграфов простой перестановкой φ и q .

11.6. РАЗЛИЧИЕ ВЗАИМНО ОБРАТНЫХ ЭФФЕКТОВ НА УРОВНЕ ВТОРЫХ ГАРМОНИК

Рассмотрим два взаимно обратных эффекта — изменение поверхностного натяжения твердого электрода γ при изменении плотности заряда q и изменение потенциала электрода φ при упругой деформации электрода с относительным изменением его площади ϑ . Заданы: амплитуда Δq

$$q - q_m = \Delta q \cos \omega t, \quad \Delta q = \text{const}, \quad \Delta \vartheta = 0 \quad (11.6.1)$$

либо амплитуда $\Delta \vartheta$

$$\vartheta - \vartheta_m = \Delta \vartheta \cos \omega t, \quad \Delta \vartheta = \text{const}, \quad \Delta q = 0. \quad (11.6.2)$$

Измеряются: переменная составляющая γ

$$\gamma - \gamma_m = \frac{\partial \gamma}{\partial q} \Delta q \cos \omega t + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial q^2} \Delta q^2 \cos 2\omega t + \frac{1}{24} \frac{\partial^3 \gamma}{\partial q^3} \Delta q^3 \cos 3\omega t + \dots \quad (11.6.3)$$

либо переменная составляющая φ

$$\varphi - \varphi_m = \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \Delta \vartheta \cos \omega t + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \vartheta^2} \Delta \vartheta^2 \cos 2\omega t + \frac{1}{24} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \vartheta^3} \Delta \vartheta^3 \cos 3\omega t + \dots \quad (11.6.4)$$

Записанные здесь разложения γ и φ на гармоники с частотами ω , 2ω , 3ω , ... следуют из формул (11.1.18) и (11.2.4).

Производные γ и φ являются функциями от ϑ и q либо — через посредство q — от φ . В опыте осциллографически регистрируется зависимость амплитуды одной из гармоник γ и φ от потенциала φ (точнее — от среднего значения потенциала φ_m , около которого колеблется φ в процессе заданных колебаний q либо ϑ). Поскольку Δq и $\Delta \vartheta$ известны и постоянны, регистрация гармоник γ и φ эквивалентна определению следующих производных как функций от φ :

Номер гармоник	γ при $\Delta q = \text{const}$	φ при $\Delta \vartheta = \text{const}$
1	$\partial \gamma / \partial q$	$\partial \varphi / \partial \vartheta$
2	$\partial^2 \gamma / \partial q^2$	$\partial^2 \varphi / \partial \vartheta^2$
3	$\partial^3 \gamma / \partial q^3$	$\partial^3 \varphi / \partial \vartheta^3$
...

Из соответствия (4.2.9) между двумя взаимно обратными эффектами

$$\partial \gamma / \partial q = \partial \varphi / \partial \vartheta = \zeta(q, \vartheta), \quad (11.6.5)$$

где $\zeta(q, \vartheta)$ — функция, известная при фиксированном ϑ ($\vartheta = 0$) из опыта по регистрации первой гармоники γ либо φ . Подставим значения (11.6.5) в таблицу производных, приведенных выше:

Номер гармоник	γ при $\Delta q = \text{const}$	φ при $\Delta \vartheta = \text{const}$
1	ζ	ζ
2	$\partial \zeta / \partial q$	$\partial \zeta / \partial \vartheta$
3	$\partial^2 \zeta / \partial q^2$	$\partial^2 \zeta / \partial \vartheta^2$
...

Отсюда видно, что кривая $\Delta_n^q \gamma - \varphi$ совпадает с кривой $\Delta_n^q \varphi - \varphi$ при $n = 1$, но существенно отличается от нее при $n \geq 2$. Иными словами, методы поверхностного натяжения и упругого заряжения дают тождественные результаты только на уровне первых гармоник. При регистрации высших гармоник информация, получаемая методом упругого заряжения, отличается от информации, получаемой методом поверхностного натяжения, и существенно дополняет ее.

В § 4.3 было показано, что поскольку при упругой деформации применим закон Гука, эстанс линейно зависит от ϑ :

$$\zeta(q, \vartheta) = \frac{\partial \gamma_0}{\partial q}(q) + \vartheta \frac{\partial D}{\partial q}(q), \quad (11.6.6)$$

где γ_0 — поверхностное натяжение при $\vartheta = 0$; D — эффективный поверхностный модуль упругости; $\partial \gamma_0 / \partial q$ и $\partial D / \partial q$ от ϑ не зависят. Подставляя это в таблицу, находим величины, определяемые методами поверхностного натяжения (γ) и упругого заряжения (φ) при избирательной регистрации различных гармоник;

Номер гармоники	γ при $\Delta q = \text{const}$	φ при $\Delta \vartheta = \text{const}$
1	ζ	ζ
2	$\partial^2 \gamma_0 / \partial q^2$	$\partial D / \partial q$
3	$\partial^3 \gamma_0 / \partial q^3$	0
...

Чтобы получить максимальную информацию, нет нужды измерять все указанные выше производные. Действительно, если зависимость $\partial \gamma / \partial \varphi - \varphi$ уже известна, то из нее путем дифференцирования по φ могут быть получены зависимости $\partial^2 \gamma / \partial \varphi^2 - \varphi$, $\partial^3 \gamma / \partial \varphi^3 - \varphi$ и т. д. вплоть до производных любого порядка. Кроме того, зная зависимость $\partial \gamma / \partial \varphi - \varphi$, мы знаем также — в силу соотношения взаимности — зависимость $\partial Q / \partial \Omega - \varphi$, которую, таким образом, тоже не нужно измерять. Что же касается второй производной $\partial^2 Q / \partial \Omega^2$, то для ее определения необходимо поставить независимый опыт: например, измерить вторую гармонику упругого заряжения как функцию от потенциала электрода. Поскольку этот опыт дает зависимость $\partial^2 Q / \partial \Omega^2 - \varphi$ при фиксированном Ω , то для определения третьей производной $\partial^3 Q / \partial \Omega^3$ мы не можем воспользоваться дифференцированием по Ω и должны обратиться к постановке еще одного опыта — к измерению третьей гармоники упругого заряжения и т. д. Можно, однако, — как это показано выше — с достаточной точностью считать третью и более высокие гармоники упругого заряжения равными нулю. Это результат малости упругой деформации.

Таким образом, в системе без запаздывания основные данные могут быть получены двумя измерениями: первой гармоники поверхностного натяжения и второй гармоники упругого заряжения. Результатом этих измерений являются зависимости: либо $\partial \gamma / \partial \varphi - \varphi$ и $\partial^2 Q / \partial \Omega^2 - \varphi$ в режиме $\Delta \varphi = \text{const}$, либо $\partial \gamma / \partial q - \varphi$ и $\partial^2 \varphi / \partial \vartheta^2 - \varphi$ в режиме $\Delta q = \text{const}$. Эти зависимости могут рассматриваться как основной комплекс данных об исследуемой системе, которые могут быть получены методом эстанса.

Соотношение (4.2.7.) позволяет представить производную $\partial^2 Q / \partial \Omega^2$ в виде $\partial (\partial \gamma / \partial \varphi) / \partial \Omega$. Отсюда следует еще один способ экспериментального определения $\partial^2 Q / \partial \Omega^2$: измеряется вариация эстанса $\partial \gamma / \partial \varphi$ при упругой деформации. Такие измерения могут быть проведены, например, следующим путем. На некоторой частоте f_1 регистрируется эстанс $\partial \gamma / \partial \varphi$. На другой, значительно меньшей, частоте f_0 производится упругая деформация электрода, например, за счет его изгибных колебаний. На той же частоте f_0 регистрируются колебания эстанса $\partial \gamma / \partial \varphi$. Подобным образом может быть определена

также производная $\partial^2\varphi/\partial\vartheta^2$. Поскольку первичной измеряемой величиной в этих опытах является переменное поверхностное натяжение, то результаты опыта не зависят от того, протекает ли через электрод остаточный диффузионный ток или нет.

§ 11.7. ДИФФУЗИОННЫЙ ТОК ПРИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОДА

Вместо первой гармоники поверхностного натяжения можно было бы измерять первую гармонику упругого заряжения, в принципе дающую тот же результат. Однако необратимый побочный эффект в виде колебаний диффузионного тока при перемешивании электролита, вызванном вибрацией электрода, делает такую замену нецелесообразной, если в электролите присутствуют следы веществ, электрохимически разряжающихся на электроде. Помехи со стороны этого эффекта растут со скоростью перемешивания. При одной и той же относительной деформации рабочей поверхности электрода они меньше в случае однородного растяжения электрода, чем в случае изгиба электрода.

Принципиальный интерес представляет вопрос о влиянии диффузионного тока на результаты измерения второй гармоники упругого заряжения, поскольку она — в отличие от первой гармоники — не может быть заменена соответствующей гармоникой натяжения. Оказывается, что на опыте просто могут быть реализованы условия, при которых диффузионный ток не дает вклада в результат измерения второй гармоники упругого заряжения.

Рассмотрим однородную деформацию электрода. Пусть электрод представляет собой ленту фольги, упруго растягиваемую за оба конца, либо круглую мембрану, равномерно растягиваемую во всех направлениях. Пусть x — расстояние от поверхности электрода в сторону электролита (по нормали к средней плоскости ленты или мембраны), t — время, $c(x, t)$ — концентрация вещества, растворенного в электролите и диффундирующего к электроду, где оно потребляется в электрохимической реакции. Существует область потенциалов, в которой скорость реакции настолько высока, что лимитирующей стадией процесса является диффузия вещества к электроду. При этом $c(0, t) \approx 0$. Плотность диффузионного тока j определяется выражением

$$j = nFD \frac{\partial c}{\partial x}(0, t), \quad (11.7.1)$$

где nF — расход электричества на разряд одного моля вещества; D — коэффициент диффузии вещества; $\partial c/\partial x(0, t)$ — приэлектродный градиент концентрации.

При упругом растяжении электрода вместе с ним растягивается и прилегающий к электроду тонкий слой жидкости. Объем этого слоя V остается постоянным. Поэтому при увеличении площади электрода на относительную величину ϑ по сравнению с площадью Ω_0 в недеформированном состоянии

$$\Omega = (1 + \vartheta)\Omega_0, \quad (11.7.2)$$

толщина этого слоя h составляет

$$h = \frac{V}{\Omega} = \frac{V}{(1 + \vartheta)\Omega_0} = \frac{1}{1 + \vartheta} h_0, \quad (11.7.3)$$

где $h_0 = V/\Omega_0$ — толщина слоя в недеформированном состоянии.

Благодаря малости амплитуды упругой деформации скорость деформации остается незначительной даже при высоких частотах. В этих условиях одно-

родная деформация электрода не вызывает турбулентных движений в электролите. Скорость электролита относительно электрода близка к нулю в приэлектродном слое (толщина которого зависит от ряда факторов, но может быть и сколь угодно большой, как в рассматриваемом далее примере). Отдельные пласты этого слоя деформируются так же, как слой в целом, т. е. вместо (11.7.3) можно записать

$$x = x_0/(1 + \vartheta), \quad (11.7.4)$$

где x_0 и x — координаты точки электролита с одной и той же концентрацией до и после деформации. Из (11.7.4) следует

$$\frac{\partial c}{\partial x} = (1 + \vartheta) \frac{\partial c}{\partial x_0} \quad \text{при} \quad x = x_0 = 0, \quad (11.7.5)$$

где $\partial c/\partial x_0$ и $\partial c/\partial x$ — приэлектродные градиенты концентрации до и после деформации.

При периодической деформации

$$\vartheta = \Delta\vartheta \cos \omega t \quad (11.7.6)$$

с достаточно высокой частотой $\omega/2\pi$ градиент $\partial c/\partial x_0$ можно считать не зависящим от времени в течение промежутка, соизмеримого с периодом колебаний, и рассматривать как среднее значение градиента $\partial c/\partial x$:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = (1 + \Delta\vartheta \cos \omega t) \frac{\partial c}{\partial x_0}. \quad (11.7.7)$$

Соответственно из (11.7.1) находим

$$j = (1 + \Delta\vartheta \cos \omega t) j_0, \quad (11.7.8)$$

где

$$j_0 = nFD \frac{\partial c}{\partial x_0} \quad (11.7.9)$$

— среднее за период колебаний значение диффузионного тока.

Таким образом, в данных условиях диффузионный ток содержит только первую гармонику и не мешает поэтому измерению второй гармоники упругого заряжения.

Наиболее просто описанная деформация приэлектродного слоя реализуется в следующем опыте. Электрод в виде круглой мембраны служит дном цилиндрического сосуда, залитого до определенного уровня электролитом. Упругое растяжение электрода производится путем увеличения радиуса стенок сосуда. Тогда преобразование (11.7.4) применимо к любой точке электролита независимо от ее расстояния x_0 до электрода.

Если же электрод деформируется отдельно от стенок сосуда, как в случае растягиваемой ленты фольги, то (11.7.4) выполняется лишь в непосредственной близости от электрода, в слое некоторой толщины h , где электролит практически не смещается вдоль электрода. Этого при определенных условиях достаточно, чтобы формула (11.7.8) оставалась справедливой. Указанные условия приближенно сводятся к тому, чтобы величина $\sqrt{D/\omega}$ была меньше, чем толщина h и толщина диффузионного слоя, в котором происходит основной перепад концентрации от максимального значения в глубине электролита до нуля на поверхности электрода. При $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $\omega = 2\pi \cdot 10^3 \text{ 1/сек}$ находим $\sqrt{D/\omega} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

§ 11.8. ВЫСШИЕ ГАРМОНИКИ НАТЯЖЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛА НА ШЕРОХОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В главе 9 было показано, что приращения натяжения γ на шероховатой поверхности и его плоской равнодействующей γ_0 относятся как приращения площадей соответствующих участков усредняющей плоскости Ω_0 и шероховатой поверхности Ω :

$$\Delta\gamma_0/\Delta\gamma = \Delta\Omega/\Delta\Omega_0 = \beta, \quad (11.8.1)$$

где β — дифференциальный фактор шероховатости, являющийся известной функцией фактора шероховатости α .

При регистрации первых гармоник из данных опыта непосредственно определяются величины:

$$\begin{aligned} \partial\gamma_0/\partial\varphi & \quad (1\text{-я гармоника натяжения при } \Delta\varphi = \text{const}), \\ \partial\gamma_0/\partial Q & \quad (1\text{-я гармоника натяжения при } \Delta Q = \text{const}), \\ \partial Q/\partial\Omega_0 & \quad (1\text{-я гармоника заряда при } \Delta\Omega_0 = \text{const}), \\ \partial\varphi/\partial\Omega_0 & \quad (1\text{-я гармоника потенциала при } \Delta\Omega_0 = \text{const}). \end{aligned} \quad (11.8.2)$$

С истинными значениями производных их связывают соотношения

$$\partial\gamma_0/\partial\varphi = \beta\partial\gamma/\partial\varphi, \quad (11.8.3)$$

$$\partial\gamma_0/\partial Q = \beta\partial\gamma/\partial Q, \quad (11.8.4)$$

$$\partial Q/\partial\Omega_0 = \beta\partial Q/\partial\Omega, \quad (11.8.5)$$

$$\partial\varphi/\partial\Omega_0 = \beta\partial\varphi/\partial\Omega, \quad (11.8.6)$$

которые вытекают из (11.8.1). Регистрация высших гармоник позволяет определить величины

$$\begin{aligned} \partial^n\gamma_0/\partial\varphi^n & \quad (n\text{-я гармоника натяжения при } \Delta\varphi = \text{const}), \\ \partial^n\gamma_0/\partial Q^n & \quad (n\text{-я гармоника натяжения при } \Delta Q = \text{const}), \\ \partial^n Q/\partial\Omega_0^n & \quad (n\text{-я гармоника заряда при } \Delta\Omega_0 = \text{const}), \\ \partial^n\varphi/\partial\Omega_0^n & \quad (n\text{-я гармоника потенциала при } \Delta\Omega_0 = \text{const}). \end{aligned} \quad (11.8.7)$$

Поскольку соотношение (11.8.1) выполняется для дифференциалов первого порядка

$$d\gamma_0 = \beta d\gamma, \quad (11.8.8)$$

то оно выполняется и для дифференциалов любого порядка n

$$d^n\gamma_0 = \beta d^n\gamma. \quad (11.8.9)$$

Действительно,

$$\frac{\partial^n\gamma_0}{\partial\varphi^n} = \frac{\partial^{n-1}}{\partial\varphi^{n-1}} \left(\frac{\partial\gamma_0}{\partial\varphi} \right) = \frac{\partial^{n-1}}{\partial\varphi^{n-1}} \left(\beta \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} \right) = \beta \frac{\partial^n\gamma}{\partial\varphi^n}. \quad (11.8.10)$$

Из (11.8.1)

$$d\Omega = \beta d\Omega_0. \quad (11.8.11)$$

Подставляя (11.8.9) и (11.8.11) в (11.8.7), находим

$$\partial^n\gamma_0/\partial\varphi^n = \beta\partial^n\gamma/\partial\varphi^n, \quad (11.8.12)$$

$$\partial^n\gamma_0/\partial Q^n = \beta\partial^n\gamma/\partial Q^n, \quad (11.8.13)$$

$$\partial^n Q / \partial \Omega_0^n = \beta^n \partial^n Q / \partial \Omega^n, \quad (11.8.14)$$

$$\partial^n \Phi / \partial \Omega_0^n = \beta^n \partial^n \Phi / \partial \Omega^n. \quad (11.8.15)$$

При $n = 1$ отсюда следуют формулы (11.8.3) — (11.8.6). Для полного заряда электрода Q имеем

$$Q = q\Omega = q_0\Omega_0, \quad (11.8.16)$$

где q и q_0 — плотности заряда, отнесенные к шероховатой поверхности Ω (истинная плотность заряда) и к усредняющей ее плоской поверхности Ω_0 (эффективная плотность заряда). Заменим в формуле (11.8.13) дифференцирование по Q дифференцированием по q_0 в левой части формулы и по q в правой части. Поскольку дифференцирование по Q производится при постоянных площадях Ω и Ω_0 , то из (11.8.16) находим

$$\Delta Q = \Omega \Delta q = \Omega_0 \Delta q_0. \quad (11.8.17)$$

Подставляя это в (11.8.13) и учитывая, что $\Omega/\Omega_0 = \alpha$, приходим к формуле

$$\frac{\partial^n \gamma_0}{\partial q_0^n} = \frac{\beta}{\alpha^n} \frac{\partial^n \gamma}{\partial q^n}. \quad (11.8.18)$$

Пусть $\Delta \vartheta$ и $\Delta \vartheta_0$ — относительные изменения шероховатой и усредняющей поверхностей при упругой деформации:

$$\Delta \Omega = \Omega \Delta \vartheta, \quad \Delta \Omega_0 = \Omega_0 \Delta \vartheta_0. \quad (11.8.19)$$

Совершая по этим формулам замену дифференциалов в (11.8.15), находим

$$\frac{\partial^n \Phi}{\partial \vartheta_0^n} = \frac{\beta^n}{\alpha^n} \frac{\partial^n \Phi}{\partial \vartheta^n}. \quad (11.8.20)$$

Таким образом, при $n \neq 1$ различие между производными

$$\frac{\partial^n \gamma}{\partial \Phi^n} \neq \frac{\partial^n Q}{\partial \Omega^n} \quad (11.8.21)$$

дополняется различием в коэффициентах β и β^n , связывающих эти производные с их равнодействующими на шероховатой поверхности:

$$\frac{\partial^n \gamma_0}{\partial \Phi^n} = \beta \frac{\partial^n \gamma}{\partial \Phi^n}, \quad \frac{\partial^n Q}{\partial \Omega_0^n} = \beta^n \frac{\partial^n Q}{\partial \Omega^n}. \quad (11.8.22)$$

И производные и коэффициенты совпадают только при $n = 1$, что соответствует первым гармоникам поверхностного натяжения и упругого заряжения.

§ 11.9. РАЗДЕЛЕНИЕ НАТЯЖЕНИЙ ЧАСТОТНО-АМПЛИТУДНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ТОКА

При пропускании через электролит переменного тока с частотой f тепловое натяжение электрода, обусловленное нагревом электролита, меняется с той же частотой $2f$, что и вторая гармоника поверхностного натяжения. В § 10.9 был описан способ выделения теплового натяжения, основанный на пропускании импульсов тока высокой частоты. Влияние поверхностного натяжения γ при этом исключено благодаря убыванию его второй гармоники с частотой тока. На практике, однако, возникает и другая задача — выделить четную гармонику γ (вторую либо нулевую) с целью дифференцирования кривой эстанс—потенциал в разбавленных растворах, где тепловое натяжение значительно. Кроме того, некоторые применения теплового натя-

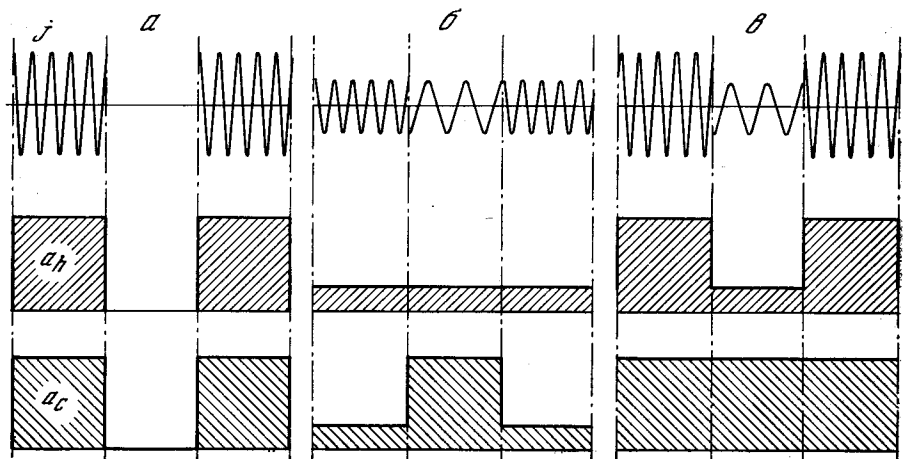


Рис. 11.1. Схема разделения натяжений

a — совместные колебания теплового натяжения (a_h) и второй гармоники поверхностного натяжения (a_c); $б$ — исключение колебаний a_h ; $в$ — исключение колебаний a_c ; по оси абсцисс — время

жения связаны с относительно низкими частотами переменного тока. Например, при измерении сопротивления тонкого приэлектродного слоя по тепловым колебаниям электрода высокие частоты не приемлемы из-за емкостной утечки тока через обедненный электролитом слой раствора (§ 14.8). Ниже излагается способ разделения теплового натяжения и натяжения, пропорционального производной $\partial^2 \gamma / \partial q^2$, эффективный в любой области частот переменного тока.

Рассмотрим вначале ток произвольной частоты f , модулированный по амплитуде импульсами с частотой $f_0 \ll f$ (рис. 11.1, a , $T_0 \gg T$ — соответствующие периоды). Определим амплитуды теплового и поверхностного натяжений на частоте f_0 . Обозначим их соответственно $\Delta \gamma_r$ и $\Delta \gamma_c$. Говоря об амплитуде сигнала на некоторой частоте, мы имеем в виду гармоническую составляющую сигнала в спектральном его разложении.

Амплитуда теплового натяжения электрода на любой частоте пропорциональна амплитуде мощности выделения тепла в электролите на той же частоте (§ 10.9). Таким образом, на некоторой частоте f_0

$$\gamma_r = K_r(f_0)j^2 \quad (11.9.1)$$

при условии, что в правой части оставлена только гармоническая составляющая с частотой f_0 . Здесь j — плотность тока на электроде, $K_r(f_0)$ — коэффициент, зависящий от f_0 и от теплофизических свойств системы электрод — электролит, но не зависящий от формы изменения тока j со временем t . Частота f_0 далее фиксирована, и, следовательно, коэффициент K_r постоянен.

Амплитуда поверхностного натяжения γ на частоте модуляции f_0 определяется одной из формул, (11.1.26) либо (11.1.27), в зависимости от того, что фиксировано — φ_m или q_m . В обоих случаях

$$\gamma_c = K_c(q - q_m)^2, \quad (11.9.2)$$

где K_c — коэффициент, не зависящий от формы изменения плотности заряда q . Пусть $j = \Delta j \cos \omega t$, $\omega = 2\pi f$. Тогда $q - q_m = (\Delta j / \omega) \sin \omega t$ и

$$j^2 = \frac{1}{2} \Delta j^2 (1 + \cos 2\omega t), \quad (q - q_m)^2 = \frac{1}{2} \frac{\Delta j^2}{\omega^2} (1 - \cos 2\omega t). \quad (11.9.3)$$

Для изменения γ_r и γ_c с частотой модуляции важны только колебания выпрямленных компонент:

$$a_r = \frac{1}{2} \Delta j^2, \quad a_c = \frac{1}{2} \frac{\Delta j^2}{\omega^2}. \quad (11.9.4)$$

Эти колебания показаны на рис. 11.1, а под графиком тока.

Пусть теперь вместо периодического выключения тока происходит периодическое изменение его частоты и амплитуды (с прежней частотой f_0). Тогда величины a_r и a_c принимают следующие значения, чередующиеся вместе с полупериодами:

$$j_s = \begin{cases} \Delta j_1 \cos \omega_1 t; \\ \Delta j_2 \cos \omega_2 t; \end{cases} \quad a_r = \begin{cases} \frac{1}{2} \Delta j_1^2; \\ \frac{1}{2} \Delta j_2^2; \end{cases} \quad a_c = \begin{cases} \frac{1}{2} \frac{\Delta j_1^2}{\omega_1^2}; & 0 < t < \frac{T_0}{2}; \\ \frac{1}{2} \frac{\Delta j_2^2}{\omega_2^2}; & \frac{T_0}{2} < t < T_0, \end{cases} \quad (11.9.5)$$

где T_0 — период. При $\Delta j_1 = \Delta j_2$ величина a_r оказывается постоянной во времени — температура электролита перестает колебаться с частотой модуляции, тепловые колебания электрода прекращаются. Регистрируются только колебания поверхностного натяжения, пропорциональные $(\partial^2 \gamma / \partial \Phi^2) / C^2$ либо $\partial^2 \gamma / \partial q^2$ (§ 11.1). Если же $\Delta j_1 / \Delta j_2 = \omega_1 / \omega_2$, то постоянно a_c — влияние поверхностного натяжения исключено и регистрируется только тепловое натяжение. Таким образом, разделение эффектов достигается несложным выбором амплитуд тока:

$$\begin{cases} \Delta \gamma_r = 0 & \text{при } \Delta j_1 / \Delta j_2 = 1, \\ \Delta \gamma_c = 0 & \text{при } \Delta j_1 / \Delta j_2 = \omega_1 / \omega_2. \end{cases} \quad (11.9.6)$$

Режимы разделения показаны на рис. 11.1, б и в.

Условие $f_0 \ll f_1, f_2$, использованное выше, означает превосходство f_1 и f_2 над f_0 по крайней мере на два порядка. Если оно не выполнено, то становится значительной составляющая тока на частоте f_0 . Пусть, например, $\omega_1 = 2n\omega_0$ и $\omega_2 = 4n\omega_0$, где $n = 1, 2, \dots$. Подставив эти значения в (11.9.5) и разлагая j_s в ряд Фурье, находим гармонику тока на частоте f_0 :

$$j_0 = \frac{2}{\pi} \left[\frac{\Delta j_2}{16n^2 - 1} - (-1)^n \frac{\Delta j_1}{4n^2 - 1} \right] \cos \omega_0 t = \Delta j_0 \cos \omega_0 t. \quad (11.9.7)$$

Ток j_0 генерирует основную гармонику γ на частоте f_0 . Чтобы исключить эту гармонику, необходимо компенсировать j_0 , накладывая ток противоположной полярности: $j = j_s - j_0$, или

$$j = \begin{cases} \Delta j_1 \cos 2nx - \Delta j_0 \cos x, & x \in (0, 1/2\pi), (3/2\pi, 2\pi), \\ \Delta j_2 \cos 4nx - \Delta j_0 \cos x, & x \in (1/2\pi, 3/2\pi), \end{cases} \quad (11.9.8)$$

где введено обозначение $x = \omega_0 t$. Соответствующая плотность заряда электрода меняется следующим образом:

$$q - q_m = \begin{cases} \frac{\Delta j_1}{2n\omega_0} \sin 2nx - \frac{\Delta j_0}{\omega_0} \sin x, & x \in (0, 1/2\pi), (3/2\pi, 2\pi), \\ \frac{\Delta j_2}{4n\omega_0} \sin 4nx - \frac{\Delta j_0}{\omega_0} \sin x, & x \in (1/2\pi, 3/2\pi). \end{cases} \quad (11.9.9)$$

Необходимо найти такое соотношение между Δj_1 и Δj_2 , чтобы одна из величин j^2 и $(q - q_m)^2$ не имела составляющей на частоте f_0 , т. е. чтобы было

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} j^2 \cos x dx = 0 \quad (\text{тогда } \Delta \gamma_r = 0) \quad (11.9.10)$$

либо

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} (q - q_m)^2 \sin x \, dx = 0 \quad (\text{тогда } \Delta\gamma_c = 0). \quad (11.9.11)$$

Решение этих уравнений дает искомые соотношения:

$$\begin{cases} \Delta\gamma_r = 0 & \text{при } \Delta j_1/\Delta j_2 = (1 + \mathcal{N})^{1/2} = 1 + 1/2 \mathcal{N} + \dots, \\ \Delta\gamma_c = 0 & \text{при } \Delta j_1/\Delta j_2 = 1/2 (1 + \mathcal{N})^{1/2}, \end{cases} \quad (11.9.12)$$

где

$$\mathcal{N} = 1/(8n^2 - 1) \left(\frac{8}{3} - \frac{1}{24n^2} \right); \quad (11.9.13)$$

$\mathcal{N} = 0,0544; 0,0121; 0,0053$ при $n = 1, 2, 3$ соответственно. Из формул (11.9.7), (11.9.12) и (11.9.13) следует, например, что $\Delta j_0 = +0,254 \Delta j_1$ при $n = 1$

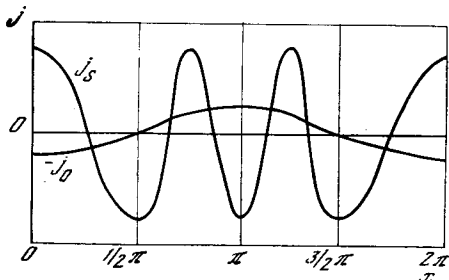


Рис. 11.2. Форма тока через электрод при частотно-амплитудной модуляции

(рис. 11.2), если исключению подлежат колебания теплового натяжения. В рассмотренном способе разделения натяжений синусоидальный ток может быть заменен периодическим током прямоугольной формы.

§ 11.10. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА И РАВНОДЕЙСТВУЮЩАЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Амплитуда n -й гармоники поверхностного натяжения по заряду $\Delta_n^q \gamma$ пропорциональна n -й степени амплитуды плотности заряда Δq :

$$\Delta_n^q \gamma = F_n (\Delta q)^n. \quad (11.10.1)$$

В соответствии с формулой (11.1.23) при малых Δq коэффициент F_n зависит от среднего (за период) потенциала φ_m и не зависит от Δq , $F_n = (2^{1-n}/n!) \cdot \partial^n \gamma / \partial q^n$. Величина Δq пропорциональна амплитуде плотности тока, $\Delta q = \Delta j / \omega$ (мы не пишем в знаменателе i , так как в этой главе символом Δ обозначается абсолютная величина амплитуды — ее модуль). Поэтому

$$\Delta_n^q \gamma = \frac{F_n}{\omega^n} (\Delta j)^n. \quad (11.10.2)$$

У поляризуемых электродов утечка тока через двойной слой мала, и поддержание постоянного или медленно меняющегося потенциала φ_m не требует значительных токов, которые приводили бы к заметному падению потенциала на сопротивлении электролита. Поэтому потенциал φ_m одинаков во всех точках электрода, если даже поверхность электрода неравнодоступна для тока. Соответственно одинаков в разных точках электрода и коэффициент F_n / ω^n .

Однако амплитуда плотности тока Δj зависит от пути тока в электролите и в общем случае неодинакова в разных точках электрода. Сопротивление переменному току оказывают электролит и двойной электрический слой ос-

новного электрода, обладающий определенной емкостью. Влияние емкости вспомогательного электрода будем считать пренебрежимо малым. Этого легко достичь, сдвигая средний потенциал вспомогательного электрода в область неполяризуемости либо в область максимальной емкости, а также увеличивая площадь вспомогательного электрода (§ 12.3).

Вначале рассмотрим случай, когда частота переменного тока настолько высока, что сопротивление емкости основного электрода мало и не влияет на распределение тока. В этих условиях направление линий тока в электролите остается постоянным. Меняется периодически только плотность тока, причем она обращается в нуль одновременно во всех точках электролита и электрода. Последнее дает основание интегрировать амплитуду плотности тока как вещественную функцию координаты.

Рассмотрим электрод с неравномерным распределением тока в одном направлении, например по ширине длинной прямоугольной пластины, какой является надменисковый электрод:

$$\Delta j = \psi(x), \quad (11.10.3)$$

где x — координата в указанном направлении. Границы электрода вдоль оси x обозначим 0 и a (ширина электрода). В опыте измеряется равнодействующая — суммарное натяжение, приложенное к отрезку $(0, a)$. Амплитуда этой равнодействующей

$$S_n = \int_0^a \Delta_n^a \gamma dx = \frac{F_n}{\omega^n} \int_0^a \psi^n(x) dx. \quad (11.10.4)$$

Задается амплитуда полного тока на электрод

$$\Delta J = b \int_0^a \Delta j dx = b \int_0^a \psi(x) dx, \quad (11.10.5)$$

где b — длина электрода.

Поддерживая амплитуду полного тока постоянной,

$$b \int_0^a \psi(x) dx = A, \quad (11.10.6)$$

будем менять распределение плотности тока. Это достигается, например перемещением вспомогательного электрода. При равномерном распределении тока

$$\Delta j = \psi(x) \equiv A/ab. \quad (11.10.7)$$

Подставив это в (11.10.4), найдем амплитуду равнодействующей n -й гармоники натяжения при равномерном распределении тока:

$$S_{n0} = \frac{F_n}{\omega^n} \left(\frac{A}{ab} \right)^n a. \quad (11.10.8)$$

Учитывая (11.10.6), перепишем это равенство в виде

$$S_{n0} = \frac{F_n}{\omega^n} a \left(\frac{1}{a} \int_0^a \psi(x) dx \right)^n. \quad (11.10.9)$$

Сравнивая (11.10.4) и (11.10.9), приходим к выводу, что при $n = 1$

$$S_{10} = S_1, \quad (11.10.10)$$

т. е. равнодействующая первой гармоники натяжения не зависит от распределения тока.

Обратимся к случаю $n > 1$. Пусть $\psi(x)$ не меняет знака в интервале $0 < x < a$: $\psi(x) > 0$ либо $\psi(x) < 0$. На практике это условие выполнено всегда, если переменный ток пропускается с помощью одного вспомогательного электрода. Тогда при $n \geq 2$ и $\psi(x) \neq \text{const}$ справедливо неравенство

$$\left| \left(\frac{1}{a} \int_0^a \psi dx \right)^n \right| < \left| \frac{1}{a} \int_0^a \psi^n dx \right|. \quad (11.10.11)$$

При четном n это неравенство верно также для $\psi(x)$, меняющего знак в интервале $0 < x < a$. Сравнивая (11.10.4) и (11.10.9) при произвольном n и учитывая неравенство (11.10.11), приходим к важному результату:

$$|S_{n0}| < |S_n|, \quad n \geq 2, \quad (11.10.12)$$

— при равномерном распределении тока равнодействующая высшей гармоники натяжения минимальна.

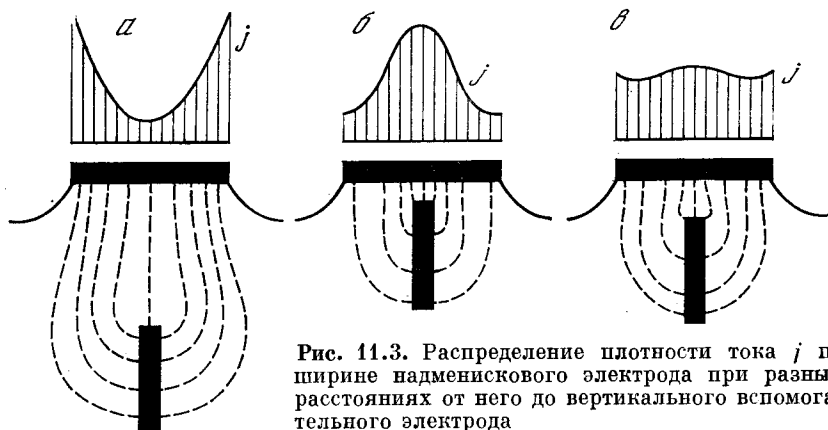


Рис. 11.3. Распределение плотности тока j по ширине надменисковго электрода при разных расстояниях от него до вертикального вспомогательного электрода

a и $б$ — неравномерные распределения; $в$ — близкое к равномерному распределение, соответствующее минимуму второй гармоники поверхностного натяжения; форма электродов: надменисковго — длинная пластина либо круглый диск, вспомогательного — длинная пластина либо проволока

Таким образом, если для конкретной геометрии электродов существует такое их взаимное расположение, при котором ток на основном электроде распределен равномерно, то это расположение может быть найдено путем измерения одной из высших гармоник поверхностного натяжения на достаточно высокой частоте. Например, плавно меняя расстояние между основным и вспомогательным электродами специальной формы (рис. 11.3), мы должны остановиться, когда амплитуда второй гармоники натяжения проходит через минимум.

Описанный способ позволяет найти равномерное распределение тока на основном электроде при частотах, значительно превышающих частоту из некоторого критического диапазона, в котором становится существенным влияние емкости электрода на распределение тока. Нужно ли возобновить поиски, если для работы требуются более низкие частоты, например, частоты из критического диапазона? Оказывается, что нет.

Распределение тока, равномерное на некоторой частоте, остается равномерным и на более низких частотах. Покажем это. Вместо частоты тока можно менять положение критического диапазона (его среднюю частоту), по-

сколько оно зависит от емкости электрода, а емкость, в свою очередь, зависит от потенциала электрода. Поэтому то же самое утверждение может быть сформулировано иным образом: распределение тока, равномерное при определенном значении емкости, остается равномерным при более низких значениях емкости.

Поставим мысленно следующий опыт. Сместим вначале средний потенциал основного электрода в ту область, где емкость электрода велика, и выберем для измерений частоту, значительно превосходящую частоты критического диапазона. В этих условиях сопротивлением емкости электрода можно пренебречь. Выберем форму и расположение вспомогательного электрода таким, чтобы распределение тока на поверхности основного электрода было равномерным. После этого разделим основной электрод на равновеликие участки, изолируем их друг от друга тонким слоем диэлектрика и соединим каждый из них с отдельным генератором переменного тока (с емкостью на выходе; последнее оставляет возможность задавать средний потенциал электрода). Ток каждого генератора установим таким, чтобы плотность тока осталась прежней.

Сместим теперь средний потенциал в область низкой емкости электрода. Это равносильно включению одинаковых емкостей в цепи всех генераторов. Поскольку внутреннее сопротивление генераторов тока велико, включение емкостей не меняет плотности тока на электроде и, следовательно, в объеме электролита. Вместе с тем потенциалы одноименных обкладок всех емкостей колеблются одинаково. Поэтому соединение этих обкладок между собой тоже не вносит никаких изменений в распределение тока. Произведя это соединение, мы вернулись к исходному электроду, представляющему одно целое. Таким образом, уменьшение емкости не нарушает равномерного распределения тока. Как раз это требовалось показать.

Обратное верно не всегда: увеличение емкости может нарушить равномерное распределение тока. Действительно, при относительно низкой удельной емкости электрода ее сопротивление переменному току намного превосходит сопротивление электролита. В этих условиях распределение тока по электроду определяется только удельной емкостью, которая одинакова во всех точках электрода, как и потенциал φ_m . С ростом емкости ее контроль над распределением тока теряется.

§ 11.11. МИНИМУМ РАВНОДЕЙСТВУЮЩЕЙ ТЕПЛОВОГО НАТЯЖЕНИЯ

Выше было найдено, что к распределению тока чувствительны равнодействующие всех гармоник поверхностного натяжения, кроме первой. Формула (11.10.2) для их амплитуды справедлива только при малых плотностях тока Δj . В этих условиях амплитуды гармоник поверхностного натяжения убывают с ростом номера гармоники. Поэтому для анализа распределения тока на электроде более подходит вторая гармоника

$$\Delta \gamma_2 = \frac{F_2}{\omega^2} (\Delta j)^2. \quad (11.11.1)$$

В предыдущей главе мы рассмотрели тепловое натяжение электрода и получили формулу

$$\Delta \gamma_r = \frac{G}{\omega^{3/2}} (\Delta j)^2 \quad (11.11.2)$$

для амплитуды теплового натяжения, вызванного нагревом электролита при прохождении через него переменного тока. Смысл коэффициента G ясен из формулы (10.9.6) в сочетании с одной из формул (10.9.23) либо (10.9.30).

С ростом частоты G возрастает до определенного предела и затем практически не меняется. Во многих случаях (достаточная толщина пластины электрода либо достаточно высокие частоты) G можно считать не зависящим от частоты.

Важно, что G не зависит от амплитуды плотности тока Δj даже при высоких Δj . Поэтому в отличие от формулы (11.11.1) формула (11.11.2) остается справедливой при больших Δj . Кроме того, с ростом частоты $\Delta \gamma$, убывает медленнее, чем $\Delta \gamma$. Поэтому при исследовании распределения тока тепловое натяжение удобнее, чем вторая гармоника поверхностного натяжения.

При пропускании обычного синусоидального тока оба натяжения действуют одновременно и складываются. Их сумма пропорциональна $(\Delta j)^2$ и тоже подходит для исследований. Это верно, однако, пока ток мал. Чтобы использовать большие токи, нужно исключить вторую гармонику поверхностного натяжения. Это достигается заменой простого синусоидального тока амплитудно модулированным током высокой частоты f_1 (§ 10.9). Частота модуляции равна частоте теплового натяжения $f = \omega/2\pi$ (при модуляции прямоугольными импульсами) либо вдвое меньше ее (при синусоидальной модуляции).

Возможность независимого выбора f и f_1 удобна здесь в следующем отношении. При поиске равномерного распределения тока частота тока должна быть настолько высокой, чтобы емкость двойного слоя не оказывала току сопротивления (§ 11.10). С другой стороны, выбор резонансных частот для регистрации переменного натяжения ограничен свойствами конкретной системы электрод — пьезоэлемент. Эти два условия противоположны друг другу. В случае второй гармоники поверхностного натяжения ее частота должна удовлетворять этим условиям одновременно, что не всегда выполнимо. В случае теплового натяжения, генерируемого модулированным током, каждая из частот f и f_1 должна удовлетворять только одному из указанных условий: высокая частота несущего сигнала f_1 исключает сопротивление емкости, а частота f , кратная частоте модуляции, приравнивается частоте резонанса.

Таким образом, при отыскании равномерного распределения тока тепловое натяжение имеет три преимущества перед гармониками поверхностного натяжения: 1) меньше убывает амплитуды натяжения с ростом частоты; 2) не ограничена амплитуда тока; 3) для регистрации натяжения доступны низкие частоты.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭСТАНСА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Качество измерений эстанса во многом определяется конструкцией операционной части прибора, которая содержит исследуемый образец и блок преобразования переменного поверхностного натяжения в электрический сигнал. Наряду с достаточной чувствительностью должны быть обеспечены хорошая избирательность блока преобразования по частоте; защита его от наводок со стороны переменного тока, проходящего через образец; равномерность распределения тока по исследуемой поверхности; герметичность пространства, в котором находится образец; простота подготовки к измерениям. В случае поверхности раздела, залегающей внутри твердого тела, необходимо также изолировать колебания вспомогательного электрода, а в случае границы твердого тела с газом — исключить влияние электростатических сил, воспринимаемых образцом.

§ 12.1. НАДМЕНИСКОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Рассмотрим электрод в виде узкой пластины, закрепленной на одном конце и свободной на другом. Минимальная собственная частота его колебаний составляет

$$f_{\min} = 0,161 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \quad (12.1.1)$$

где l — длина; h — толщина; Y — модуль упругости; ρ — плотность пластины электрода. Например, $f_{\min} = 2,14$ кГц для серебряной пластины ($Y = 0,74 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\rho = 10,5$ г/см³) с размерами $l = 1,0$ см и $h = 0,05$ см.

Если частота переменного поверхностного натяжения меньше собственной частоты электрода, то основной вклад в силу инерции, регистрируемую пьезоэлементом, дает продольный прогиб электрода. При изменении натяжения на $\Delta\gamma$ прогиб составляет $\Delta z = (3x^2/Yh^2) \Delta\gamma$ на расстоянии x от закрепленного конца пластины. Расчет изгиба пластины в поперечном направлении показывает, что при ширине пластины $b \ll l/2$ генерируемая этим изгибом сила инерции составляет меньше 5% от силы, генерируемой продольным изгибом, и ее неучет существенной погрешности в результаты не вносит. Продольный изгиб электрода, приводящий систему в колебания, исчезающе мал. При изменении поверхностного натяжения $\Delta\gamma = 10$ дин/см, что соответствует изменению потенциала порядка 0,1 в и выше, деформация Δz конца серебряной пластины с размерами $l = 0,8$ см, $b = 0,4$ см, $h = 0,05$ см составляет, согласно приведенным выше формулам, всего 1 Å, что в 10 000 раз меньше, чем можно измерить под микроскопом. Предела оптического измерения (1 мкм) смещение Δz достигает в том случае, если толщину пластины уменьшить в 5 раз (0,01 см), а длину увеличить в 20 раз (16 см). Точность измерений при этом низка, а весьма малая жесткость пластины и ее большой размер вносят дополнительные погрешности и совершенно исключают измерения в нестационарных условиях, из-за чего на первый план выдвигаются

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭСТАНСА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Качество измерений эстанса во многом определяется конструкцией операционной части прибора, которая содержит исследуемый образец и блок преобразования переменного поверхностного натяжения в электрический сигнал. Наряду с достаточной чувствительностью должны быть обеспечены хорошая избирательность блока преобразования по частоте; защита его от наводок со стороны переменного тока, проходящего через образец; равномерность распределения тока по исследуемой поверхности; герметичность пространства, в котором находится образец; простота подготовки к измерениям. В случае поверхности раздела, залегающей внутри твердого тела, необходимо также изолировать колебания вспомогательного электрода, а в случае границы твердого тела с газом — исключить влияние электростатических сил, воспринимаемых образцом.

§ 12.1. НАДМЕНИСКОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Рассмотрим электрод в виде узкой пластины, закрепленной на одном конце и свободной на другом. Минимальная собственная частота его колебаний составляет

$$f_{\min} = 0,161 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \quad (12.1.1)$$

где l — длина; h — толщина; Y — модуль упругости; ρ — плотность пластины электрода. Например, $f_{\min} = 2,14$ кГц для серебряной пластины ($Y = 0,74 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\rho = 10,5$ г/см³) с размерами $l = 1,0$ см и $h = 0,05$ см.

Если частота переменного поверхностного натяжения меньше собственной частоты электрода, то основной вклад в силу инерции, регистрируемую пьезоэлементом, дает продольный прогиб электрода. При изменении натяжения на $\Delta\gamma$ прогиб составляет $\Delta z = (3x^2/Yh^2) \Delta\gamma$ на расстоянии x от закрепленного конца пластины. Расчет изгиба пластины в поперечном направлении показывает, что при ширине пластины $b \leq l/2$ генерируемая этим изгибом сила инерции составляет меньше 5% от силы, генерируемой продольным изгибом, и ее неучет существенной погрешности в результаты не вносит. Продольный изгиб электрода, приводящий систему в колебания, исчезающе мал. При изменении поверхностного натяжения $\Delta\gamma = 10$ дин/см, что соответствует изменению потенциала порядка 0,1 в и выше, деформация Δz конца серебряной пластины с размерами $l = 0,8$ см, $b = 0,4$ см, $h = 0,05$ см составляет, согласно приведенным выше формулам, всего 1 Å, что в 10 000 раз меньше, чем можно измерить под микроскопом. Предела оптического измерения (1 мкм) смещение Δz достигает в том случае, если толщину пластины уменьшить в 5 раз (0,01 см), а длину увеличить в 20 раз (16 см). Точность измерений при этом низка, а весьма малая жесткость пластины и ее большой размер вносят дополнительные погрешности и совершенно исключают измерения в нестационарных условиях, из-за чего на первый план выдвигаются

побочные эффекты, не имеющие отношения к поверхностному натяжению.

Электроды вставляются в держатель, который соединен осью с пьезоэлементом. Электроды с асимметричным закреплением (рис. 12.1) передают оси крутильные, изгибные и продольные колебания. Электроды с симметричным закреплением (рис. 12.2) передают оси только продольные колебания. У составных биполярных электродов (рис. 12.3) переменная составляющая тока пропускается между двумя одинаковыми половинами электрода, которые колеблются, как одна пластина. Контакт электролита, заключенного в зазоре между пластинами биполярного электрода, с той частью электролита, где находится вспомогательный электрод, достигается с помощью мениска, подводимого к пластинам, например, в месте их закрепления. Биполярные электроды используются также для измерений на границе электрод — газ (§ 12.12).

Передача колебаний от электрода пьезоэлементу возможна и без жесткой связи между ними. Колеблющийся электрод возбуждает в электролите волны. Были поставлены опыты, в которых эти волны воспринимались пластиной диэлектрика, расположенной на расстоянии 1 см от электрода и жестко связанной с пьезоэлементом.

Электроды, работающие на продольных колебаниях, выполняются в виде полых цилиндров или узких пластин (рис. 12.4). Частота колебаний потенциала устанавливается равной одной из собственных частот продольных колебаний электрода. Мениск электролита подводится к боковой поверхности электрода в тех местах, где находятся узлы смещений продольных стоячих волн. Для измерений достаточно одного узла. Если же в целях усиления колебаний электрода используются несколько узлов, то средний потенциал в этих узлах поддерживается одинаковым, а фазы переменной составляющей потенциала в соседних узлах задаются противоположными. Этого можно достичь без непосредственного соединения электрода с источником переменного напряжения, поскольку ток, входящий в электрод из электролита в одном узле, возвращается из электрода в электролит в другом узле.

Узел продольного смещения — наиболее подходящее место приложения переменной силы поверхностного натяжения. Этому две причины: 1) поверхностное натяжение — фактор деформирующий, а не смещающий; в узле смещения находится как раз максимум продольной деформации; 2) в узле смещения электрод неподвижен, и нет, следовательно, потерь на вязкое трение в электролите.

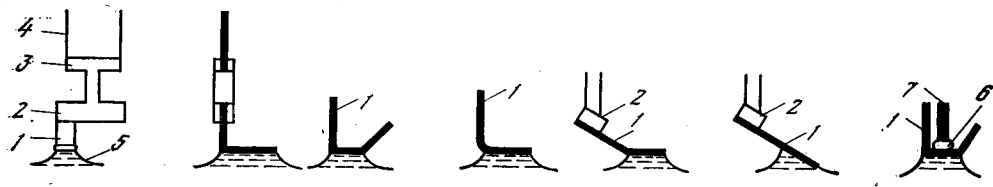


Рис. 12.1. Асимметричные надменисковые электроды

1 — электрод; 2 — держатель; 3 — ось; 4 — пьезоэлемент; 5 — электролит; 6 — капля жидкого металла; 7 — контактный стержень (6 и 7 используются при тепловом моделировании)

В проекции на ось цилиндра поверхностное натяжение эквивалентно паре противоположно направленных сил, стягивающих участок цилиндра, смоченный электролитом. Эти силы, однако, не смещают указанного участка вдоль оси цилиндра, так как их равнодействующая равна нулю. С удалением от узла потери на сопротивление электролита постепенно возрастают. Поэтому пояс электролита в окрестности узла следует выбирать достаточно узким.

Рис. 12.2. Симметричные надменисковые электроды

- 1 — электрод;
2 — держатель;
3 — ось;
4 — пьезоэлемент;
5 — мембрана

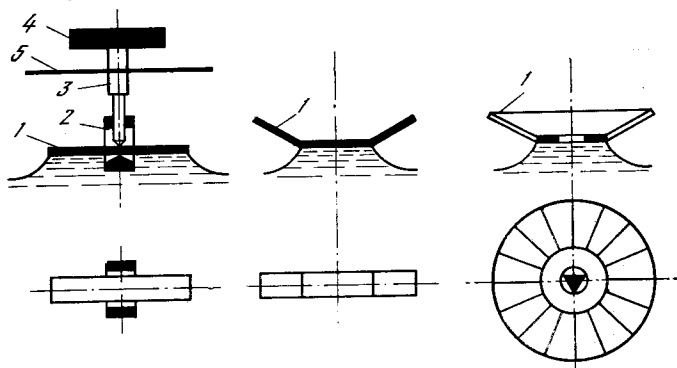


Рис. 12.3. Составные биполярные электроды

- 1, 2 — половины электрода;
3 — капилляры для соединения биполярного электрода с электродом сравнения и вспомогательным электродом;

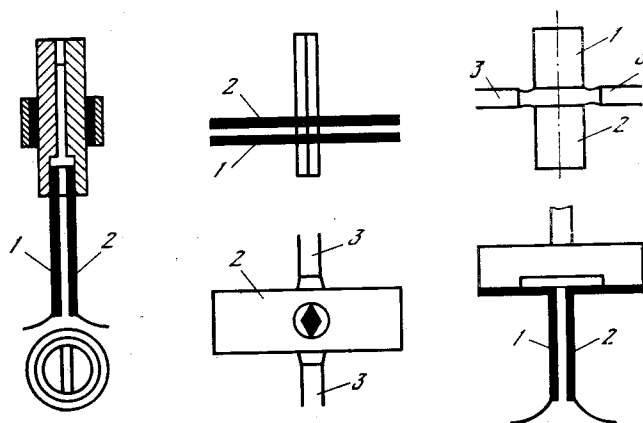
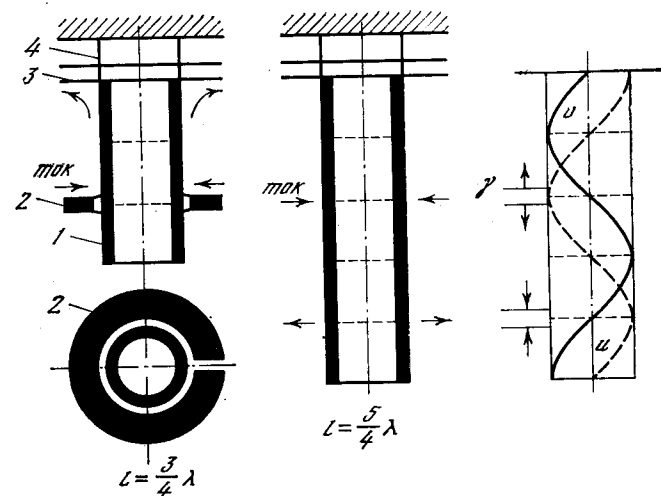


Рис. 12.4. Электроды с продольными стоячими волнами

- 1 — основной электрод;
2 — кольцевой вспомогательный электрод;
3 — двойная мембрана;
4 — пьезоэлемент;
u — волна деформации;
v — волна смещения



С другой стороны, увеличение ширины пояса позволяет при фиксированной амплитуде потенциала сильнее раскачать электрод, так как при одной и той же амплитуде плотности тока с ростом ширины пояса возрастают полный ток, пропускаемый через электрод, и сообщаемая электроду энергия. Амплитуда продольных колебаний электрода увеличивается приблизительно линейно с шириной пояса, пока ширина меньше одной восьмой от длины волны.

Собственные частоты продольных колебаний стержня f_n и длина волны стоячих волн λ_n определяются выражениями

$$f_n = \frac{1}{\lambda_n} \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \quad \lambda_n = \frac{4l}{n}, \quad n = 1, 3, 5, \dots, \quad (12.1.2)$$

где l — расстояние от конца стержня до точки его закрепления, которая совпадает с одним из узлов смещения и может находиться, например, на жестко закрепленном противоположном конце стержня либо в центре стержня, свободного с обоих концов.

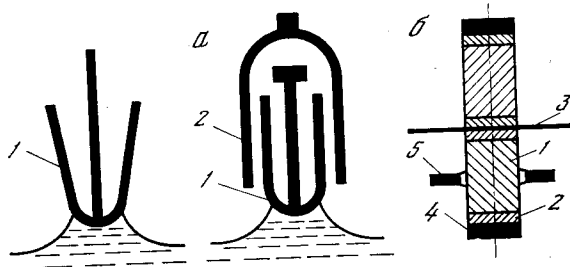


Рис. 12.5. Камертоновые электроды

а — электроды на изгибных колебаниях: 1 — основной электрод; 2 — задающий камертон для генерирования переменной упругой деформации; б — электрод на продольных колебаниях: 1 — основной электрод; 2 — изолирующие стержни; 3 — мембрана; 4 — пьезоэлемент; 5 — вспомогательный электрод

Пусть например, длина электрода из серебра равна $l = 1,0$ см. При $n = 7$ находим $\lambda_n = 0,57$ см, $f_n = 467$ кГц. Ширина пояса мениска должна быть не более $\lambda_n/8 = 0,7$ мм. Такой и еще меньшей ширины пояса можно достичь, выполнив вспомогательный электрод в виде кольца, концентрического с цилиндром основного электрода (рис. 12.4). Толщина кольца равна требуемой ширине пояса. В зазоре между кольцом и цилиндром находится электролит. Он сообщается через канал в кольце с основным объемом электролита, где находится электрод сравнения и другие вспомогательные электроды. Малая величина зазора обеспечивает быстрый теплоотвод от электролита, нагрев которого значителен из-за большой плотности тока при высоких частотах.

Тот же принцип — подведение электролита к узлу смещения — осуществим и при низких частотах. Для этого используются электроды в виде камертонов (рис. 12.5). Смещения минимальны, а деформации максимальны вблизи плоскости симметрии электрода, где электрод закреплен.

Уменьшение потерь, обусловленных движением электрода в электролите, позволяет повысить добротность механической системы электрод—пьезоэлемент при ее колебаниях. Сверху добротность ограничена внутренним трением в этой системе, в первую очередь в самом электроде. Добротность увеличивается с уменьшением амплитуды деформации и с уменьшением температуры. В ряде случаев она зависит также от частоты. При комнатной температуре добротность твердых металлов составляет 10^3 — 10^5 при относительных деформациях растяжения—сжатия менее 10^{-7} . Она выше у монокристаллических образцов по сравнению с поликристаллическими.

При колебаниях поверхностного натяжения твердых электродов деформации настолько малы, что не влияют на добротность. Например, при амплитуде поверхностного натяжения 1 дин/см на одной грани серебряной пластины толщиной $0,05$ см амплитуда относительной упругой деформации вдоль пластины составляет $1,7 \cdot 10^{-11}$. Для измерения эффекта упругого заряжения электрода обычно используются значительно более высокие деформации,

амплитуда которых (порядка 10^{-6}) может уже заметно влиять на величину внутреннего трения. Поэтому при регистрации эффектов поверхностного натяжения и упругого заряжения на одном и том же электроде добротность может оказаться в случае первого эффекта выше, чем в случае второго. Соответственно в первом случае будет меньше полуширина резонансного пика системы электрод—пьезоэлемент.

Один и тот же электрод не всегда одинаково применим для регистрации указанных взаимно обратных эффектов. Помеху этому создает диффузионный ток при разряде следов электроактивных веществ из электролита. Диффузионный ток вносит необратимость в исследуемую систему. Вибрация электрода приводит к перемешиванию электролита и к колебаниям этого тока, которые накладываются на эффект упругого заряжения, но не воспринимаются при регистрации колебаний поверхностного натяжения. По этой причине L-образный надменисковый электрод дает хорошие результаты в опытах с поверхностным натяжением. Однако его изгибные колебания, амплитуда которых намного превосходит амплитуду его растяжения—сжатия, менее благоприятны для наблюдения упругого заряжения электрода. Одинаково подходят для наблюдения обоих эффектов электроды, у которых с электролитом контактируют узлы смещения.

§ 12.2. БЛОК ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Блок преобразования содержит исследуемый электрод и электромеханический преобразователь, определенным образом связанные между собой, экраны преобразователя, токовыводы для цепей преобразователя и электрода. Экраны изолируют преобразователь от электродов. Они обеспечивают регистрацию сигналов порядка 1 мкВ на преобразователе либо электродах — в зависимости от того, какой эффект измеряется: переменное поверхностное натяжение твердого электрода или переменный потенциал твердого электрода, подвергаемого упругой деформации. При исследовании границы электрод—электролит блок изготавливается в корпусе, имеющем форму шлифа, который герметично вставляется в электролитическую ячейку.

Одна из конструкций блока, с помощью которой получено большинство результатов настоящей работы, показана на рис. 12.6. Основное ее назначение — регистрация переменного поверхностного натяжения надменискового электрода. Электрод 1 в виде изогнутой L-образной пластины вставлен в держатель 2, который насажен на цилиндрическую ось 3. Фиксация угла поворота держателя относительно оси достигается винтом 4. В целях лучшей экранировки измерительной цепи ось собрана из чередующихся изолирующих и проводящих элементов. Ось скреплена с пьезоэлементом 5, который одним из углов закреплен во втулке 6, эксцентричной относительно оси. Втулка навинчена на патрон 7, закрытый экранирующей гильзой 8. Накладной гайкой 9 патрон герметично зажат в канале экрана 10. На экран одет изолирующий стакан 11. Последний вставлен в обойму 12, снабженную шестью электрическими клеммами 13 и закрытую снизу изолирующим кольцом 14. На нижнюю часть экрана одета тонкая гофрированная мембрана 15, используемая в отдельных случаях для усиления экранировки пьезоэлемента. В гнездо гайки 9 вставлен штеккер 16, состоящий из трех коаксиальных проводников, которые служат для заземления экрана 10 и вывода полюсов пьезоэлемента. Между осью 3 и пьезоэлементом 5 расположен скрепленный с ними экран 17 с гнездом для пьезоэлемента. Тонкий провод соединяет экран 17 с заземленной шиной втулки 6.

Втулка 6 и патрон 7 собраны из коаксиальных проводящих цилиндров, разделенных диэлектриком. Каждый из цилиндров втулки соединен с одним из полюсов пьезоэлемента. Резьбой снабжены внутренние цилиндры — гай-

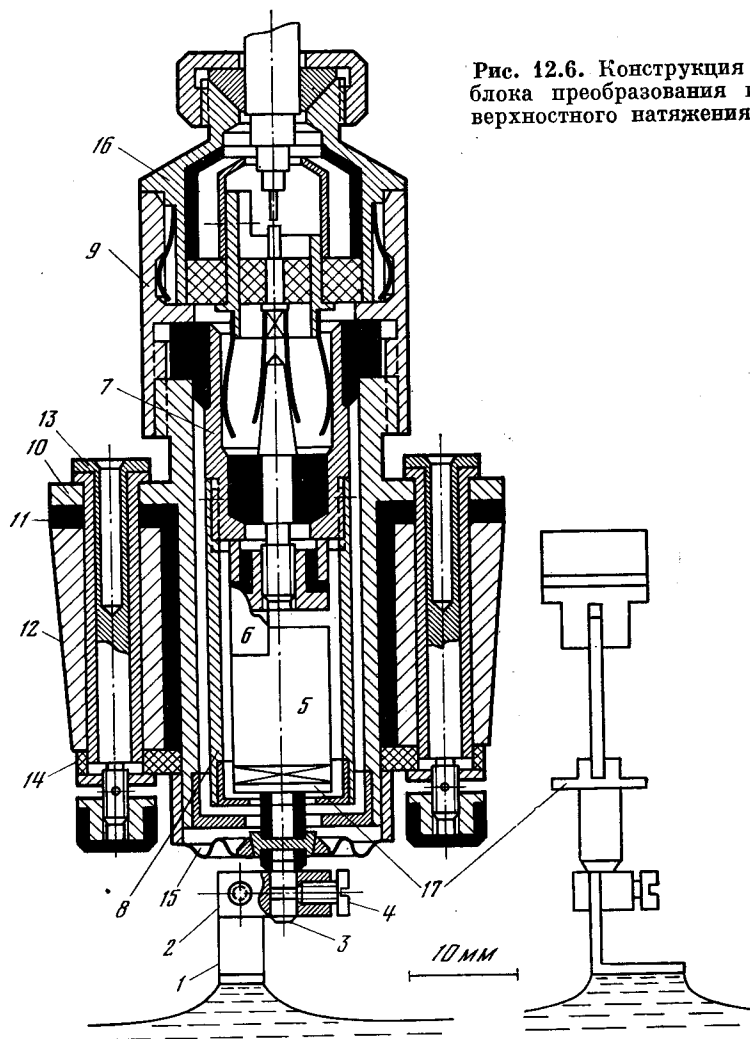


Рис. 12.6. Конструкция блока преобразования поверхностного натяжения

ка у втулки 6 и винт у патрона 7. При таком соединении контакт наружных цилиндров достигается автоматически. Благодаря этому одновременно с механической установкой системы электрод—пьезоэлемент происходит включение пьезоэлемента в измерительную цепь.

Проводящие детали блока изготавливаются из немагнитных металлов: титана (обойма 12, клеммы 13, держатель 2 и ряд других), алюминия (гильза 8), меди (экран 10, втулка 6) либо сплавов. Изолирующие детали блока изготавливаются из пластмассы, стекла, кварца либо керамики. В случае керамики используются уплотнения из мягких металлов. Мембрана 15 изготавливается из тонкой фольги либо металлизированной пластмассовой пленки и обладает незначительной жесткостью. Она может быть заменена набором тонких проволок, расходящихся от оси 3 в радиальном направлении. Клеммы 13 выполняются двух типов, различающихся по длине. Более короткие, показанные на рис. 12.6, используются и как контакты, и как болты, стягивающие вместе детали 10, 11, 12 и 14. Более длинные клеммы выступают своей дорезьбовой частью из кольца 14. Благодаря этому они не учас-

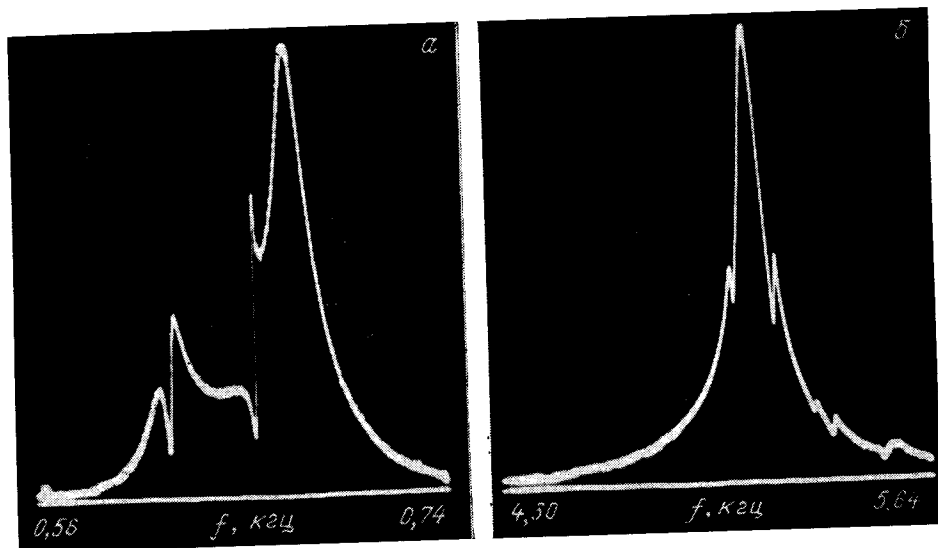


Рис. 12.7. Зависимость амплитуды колебаний системы электрод—пьезоэлемент от частоты f в окрестностях резонансов $f_{01} = 0,66$ кГц (а) и $f_{02} = 5,10$ кГц (б)

твуют в креплении и могут быть повернуты вокруг своей оси во время опыта. Они используются для поворота укрепленных на их концах деталей, например, для перемещения вспомогательного электрода относительно основного. Для такого поворота в верхних торцах клемм пропиливаются шлицы под отвертку. Для настройки на минимум теплового натяжения (§ 11.14, § 12.3) клемма вспомогательного электрода смещается также вдоль своей оси.

В описанном блоке передача движения от электрода пьезоэлементу совершается в основном посредством кручения оси 3, а не ее изгиба. Это позволяет менять длину этой оси от миллиметров до нескольких сантиметров без значительного нарушения спектра собственных частот системы электрод—пьезоэлемент. Удлинение оси необходимо для измерений при повышенных температурах. Разъемное соединение держателя 2 с осью 3 позволяет смещать держатель вдоль оси и поворачивать относительно оси на любой угол. Это может быть, в частности, использовано, для плавной регулировки собственных частот. Той же цели служат балластные стержни, специально ввинчиваемые в держатель, и грузы, прикрепляемые к пьезоэлементу. Поворот держателя не меняет существенно чувствительности прибора. Для контроля за ориентацией держателя при его посадке на ось торец оси стачивается с одной стороны. Частотная характеристика блока в окрестностях двух резонансов системы электрод—пьезоэлемент показана на рис. 12.7.

Для уменьшения наводок на пьезоэлемент со стороны цепи электродов эта цепь строится таким образом, чтобы основной электрод был заземлен либо соединен с землей через малое сопротивление (порядка 1 ом), необходимое для измерения переменного тока, идущего через основной электрод. Контакт электрода с внешней цепью осуществляется тонким проводом, один конец которого крепится на держателе 2 (рис. 12.6), а другой конец зажат гайкой в нижней части клеммы 13. Диаметр провода 0,1—0,3 мм. Предпочтителен провод из вещества электрода, контактирующий непосредственно с электродом, что исключает влияние тепла Пельтье, либо провод с термоэ.д.с., малой относительно вещества электрода. В большинстве случаев (осо-

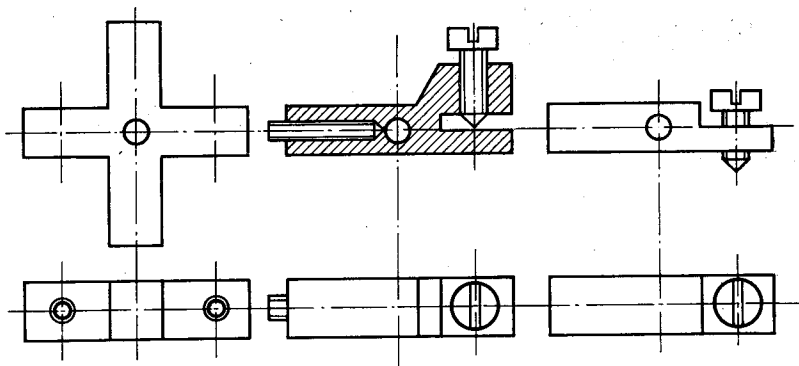


Рис. 12.8. Типы держателей электрода

бенно на низких частотах) значительный сигнал на пьезоэлементе достигается при малой амплитуде тока (менее $0,01$ а). При этом допустимо использование провода из любого металла.

Экран 17 имеет форму диска. Для измерений в диапазоне $100\text{--}250$ кГц ось 3 должна быть облегчена, а у экрана 17 должны быть удалены боковые сегменты.

Конструкции держателей электрода показаны на рис. 12.8. Если необходимо в одних и тех же условиях сравнить состояния нескольких электродов, то эти электроды одновременно укрепляются на одном держателе. Мениск может быть поднят только к одному из электродов — этим достигается отключение других электродов. При подъеме менисков ко всем электродам одновременно должна быть обеспечена электрическая изоляция между электродами. Для этого держатель изготавливается из диэлектрика либо из металлических деталей с прослойками из диэлектрика. Электроды соединяются с клеммами 13, по одной на каждый электрод. Средние потенциалы всех электродов поддерживаются одинаковыми, а переменная составляющая потенциала подается только на один электрод и поочередно переключается с одного электрода на другой.

При подготовке к измерениям электрод вначале закрепляется в держателе 2, который снят с оси 3 (рис. 12.6). Это позволяет при закреплении прикладывать значительное усилие без риска повредить пьезоэлемент. Затем блок располагается осью 3 вверх, и на несколько оборотов отвинчивается гайка 9 с тем, чтобы продольный люфт патрона 7 составлял $1\text{--}2$ мм. Держатель 2 с электродом 1 одевается на ось 3, закрепляется винтом 4, после чего гайка 9 снова завинчивается.

Описанное устройство блока дает возможность использовать пьезоэлементы различной формы. Для их смены достаточно отвинтить от патрона 7 втулку 6 с одним пьезоэлементом и навинтить на ее место втулку с заранее закрепленным на ней другим пьезоэлементом. Конструкция допускает также свободную подвеску системы электрод—пьезоэлемент на втулке 6, что эффективно в области высоких частот.

Для регистрации переменного поверхностного натяжения твердых электродов применимы различные типы электромеханических преобразователей: пьезоэлектрические, электромагнитные, магнитострикционные, емкостные и некоторые другие. Эффективны преобразователи из пьезокерамики [230] — титаната бария, цирконата-титаната свинца. Вторая пьезокерамика лучше первой. Она более прочна механически, работает в более широком температурном интервале (от -273°C до $+300^\circ\text{C}$ [231]) и обладает более высоким пьезомодулем.

Блок, показанный на рис. 12.6, содержит биморфный пьезоэлемент: два слоя пьезокерамики с одной внутренней и двумя наружными обкладками из проводящего материала. При изгибе такого пьезоэлемента один из слоев подвергается продольному сжатию, другой — продольному растяжению. За счет этого заряд внутренней обкладки противоположен по знаку заряду наружных обкладок. Для уменьшения наводок заземляются наружные обкладки биморфного пьезоэлемента.

Применение электромагнитных преобразователей для рассматриваемых измерений осложняется силой, действующей на электрод с током в магнитном поле. При регистрации потенциала упруго деформируемого электрода то же магнитное поле индуцирует э.д.с. в перемещающихся участках электрода. Надлежащая экранировка позволяет исключить эти наводки. Прибор с электромагнитным преобразователем для регистрации потенциала упруго деформируемого электрода описан в § 2.1.

Для рассмотренной механической системы характерна стабильность резонансных частот при замене одного электрода другим, с иными размерами и массой. Например, когда пластина платины толщиной 0,35 мм заменяется пластиной родия толщиной 0,1 мм, масса электрода уменьшается в 6 раз. При этом резонансные частоты 915 и 5200 гц заменяются соответственно на 1005 и 5000 гц, т. е. сдвиг частоты меньше 10% для 1 кгц и меньше 5% для 5 кгц. Тем более незначительны изменения в резонансных частотах, когда используются электроды из одного материала и приблизительно одинаковых размеров (при условии, что соблюдается идентичность крепления электродов). Столь же слабое влияние на резонансные характеристики системы оказывает изменение присоединенной массы электрода при изменении плотности электролита либо в результате изменения геометрии приэлектродного пространства, например, при уменьшении толщины слоя электролита между основным и вспомогательным электродами (§ 14.6). Причина указанной стабильности заключается в том, что в определенном диапазоне частот резонансные колебания развиваются за пределами электрода. Они локализуются в той части системы, которая связана с пьезоэлементом.

§ 12.3. ВЫРАВНИВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА

Для задания переменных составляющих тока либо потенциала основного электрода используется вспомогательный электрод переменного тока. Обычно он выполнен в виде пластины, перпендикулярной к рабочей грани основного электрода и расположенной вдоль плоскости симметрии основного электрода (рис. 12.9). Перпендикулярность препятствует передаче изгибных колебаний вспомогательного электрода основному через электролит, так как при этом движения электролита, вызванные движением плоскостей вспомогательного электрода, практически минуют основной надменисковый электрод. Расположение вдоль плоскости симметрии основного электрода исключает изгибные колебания вспомогательного электрода, так как амплитуды потенциала на обеих сторонах его при этом одинаковы и, следовательно, одинаковы амплитуды поверхностного натяжения.

Расстояние между основным и вспомогательным электродами не влияет существенно на результаты измерений амплитуды первой гармоники поверхностного натяжения и на результаты линейного теплового моделирования, например, с помощью тепла реакции (§ 10.8). Оба эти эффекта при определенных условиях инвариантны относительно распределения тока по ширине надменискового электрода (§ 11.10). Однако для проведения квадратичного теплового моделирования (§ 10.9) необходимо, чтобы распределение переменного тока по поверхности электрода было равномерным. При некоторых

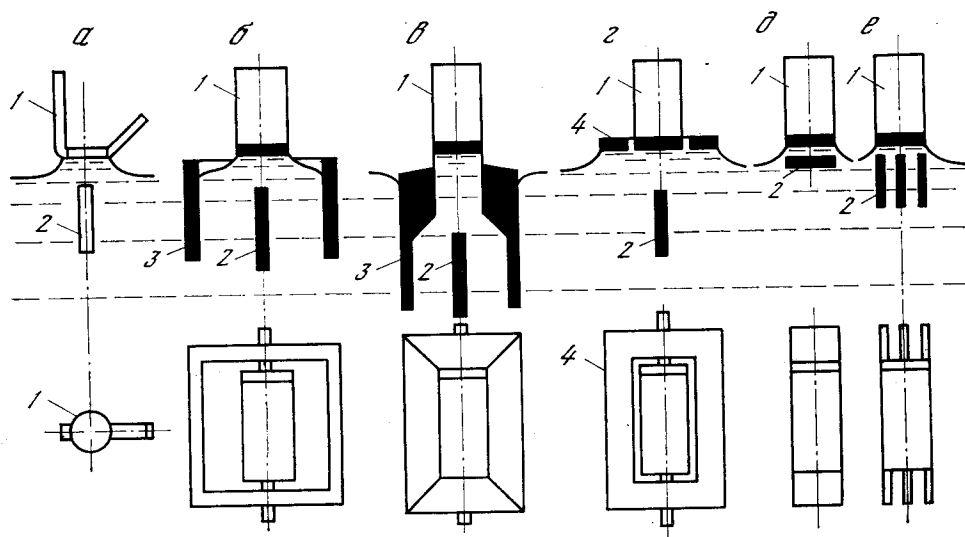


Рис. 12.9. Способы выравнивания распределения тока по поверхности основного электрода

а — мениск; *б* — широкая рамка с настройкой на минимум теплового натяжения; *в* — вертикальный мениск с несмачиваемой рамкой по контуру электрода; *г* — проводящая рамка; *д* — параллельный вспомогательный электрод; *е* — вспомогательный электрод в виде набора пластин; 1 — основной надменисковый электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — изолирующая несмачиваемая рамка; 4 — проводящая рамка

частотах (оценки которых приведены ниже) равномерность нужна также для точного измерения фазы поверхностного натяжения.

Рассмотрим способы выравнивания распределения тока по поверхности основного электрода (рис. 12.9).

1. Выравнивающим действием обладает сам мениск, который затрудняет доступ тока к краям надменискового электрода (рис. 12.9, *а*). Выравнивание лучше на дисковом электроде либо на квадратном электроде с закругленными углами, причем диаметр диска либо сторона квадрата должны быть сравнимы с высотой мениска (к этому типу относится, например, электрод в виде ломаной, показанный на рис. 12.1). Если электрод узкий и его длина значительно больше высоты мениска, то мениск обеспечивает одинаковую плотность тока только по ширине электрода.

2. Изолирующая прямоугольная рамка с окном, близким по длине к основному электроду, но значительно превосходящим его по ширине, обеспечивает равномерное распределение тока по длине основного электрода (рис. 12.9, *б*). Равномерность распределения тока по ширине достигается путем перемещения вспомогательного электрода по вертикали и выбора такого его положения, при котором минимальны тепловые колебания основного электрода, вызванные нагревом электролита переменным током (§ 10.9, § 11.11).

3. Изолирующая несмачиваемая рамка с окном, повторяющим контуры основного электрода, обеспечивает равномерность распределения тока по всему электроду. Рамка помещается под основным электродом и создает мениск с практически вертикальными стенками, спускающимися от краев электрода в окно рамки (рис. 12.9, *в*). Для исследований в водных растворах рамка изготавливается из тефлона. Если бы рамка смачивалась электролитом, натекание его на торцы рамки оставляло бы неконтролируемым распределение тока вблизи краев основного электрода.

Рамка крепится на вспомогательном электроде (и перемещается вместе с ним) либо крепится независимо (тогда этот электрод скользит в пазах рамки). По длине основной электрод может входить в рамку свободно, с зазором около 1 мм. При этом близость рамки к электроду более существенна у изогнутого конца L-образного электрода, так как вклад натяжения в колебания электрода там выше, чем на свободном конце (§ 12.5).

4. Проводящая рамка в виде пластины с окном, повторяющим размеры основного электрода, сглаживает распределение тока по основному электроду (рис. 12.9, з). Нижняя плоскость рамки продолжает плоскость рабочей грани основного электрода. Зазоры между рамкой и электродом составляют 0,2—0,5 мм. Рамка изготавливается из того же вещества, что и основной электрод, так же обрабатывается и поддерживается при том же среднем потенциале. Для измерения отдельно переменного тока основного электрода рамка и электрод подключаются к земле через сопротивления, обратно пропорциональные их площадям. Недостатки этого способа: затекание электролита в зазоры между электродом и рамкой, удаление мениска от электрода, необходимость включения рамки в цепь тока.

5. Вспомогательный электрод в виде пластины, параллельной основному электроду (рис. 12.9, д), эффективен при малом зазоре между электродами. На высоких частотах плотность тока одинакова вдоль основного электрода с той же точностью, с какой одинаково расстояние между электродами. По мере снижения частоты возрастает сопротивление двойного электрического слоя на электродах. На некоторой частоте сопротивление электролита в неравномерном зазоре перестает искажать распределение плотности тока. Эта частота тем выше, чем меньше максимальное расстояние между электродами. К этому способу относится также выполнение вспомогательного электрода в виде набора пластин (рис. 12.9, е).

В условиях параллельности и близости электродов значительны колебания вспомогательного электрода, вызванные переменным поверхностным натяжением, и облегчена передача этих колебаний через электролит основному электроду. Поэтому во избежание искажений формы кривой эстанс—потенциал оба электрода изготавливаются из одного вещества и поддерживаются при одном и том же среднем потенциале. Разведение основного и вспомогательного электродов достигается поворотом клеммы, на которой укреплен вспомогательный электрод.

К равнодоступным электродам такого типа относятся также биполярные электроды (§ 12.1), у которых с пьезоэлементом скреплены два одинаковых параллельных электрода.

В рассмотренных выше конструкциях с перпендикулярным вспомогательным электродом равнодоступность основного электрода обеспечивает возможность моделирования поверхностного натяжения путем нагрева электролита переменным током (§ 10.9). Такой способ моделирования не применим, однако, к конструкциям с параллельным вспомогательным электродом и к биполярному электроду. Этому препятствует механическая связь между параллельными электродами, которые при регистрации первой гармоники поверхностного натяжения колеблются синфазно, а при квадратичном тепловом моделировании колеблются в противофазе. По этой же причине симметричный биполярный электрод не может быть использован для регистрации четных гармоник поверхностного натяжения. К параллельным электродам применимо линейное тепловое моделирование (§ 10.8).

Из перечисленных способов выравнивания наиболее удобен способ вертикального мениска с несмачиваемой рамкой. Он так же прост, как способ мениска без рамки, но более эффективен. В нем допустимо значительное сопротивление вспомогательного электрода переменному току и изменение этого сопротивления с частотой.

Надменисковые электроды с равномерным распределением тока применяются для измерений эстанса как в режиме заданного переменного тока, так и в режиме заданного переменного потенциала электрода. В последнем случае контроль за переменной составляющей потенциала осуществляется с помощью проволоочного зонда, конец которого подходит к мениску под свободным концом L-образного электрода.

Если указанные способы выравнивания не использованы и распределение плотности тока на основном электроде неравномерно, то в двух переходных зонах частоты это приводит к некоторому завалу амплитуды (практически менее 1%) и к разбросу по фазе (до 10%) при регистрации первой гармоники поверхностного натяжения. Переходные зоны соответствуют геометрии околоэлектродного пространства с характерным размером λ_{ma} и геометрии шероховатости электрода с характерным размером λ_{mi} . Положение этих зон в частотном диапазоне приближенно определяется следующими частотами:

$$f_{ma} = \frac{1}{2\pi C\rho\lambda_{ma}}, \quad f_{mi} = \frac{1}{2\pi C\rho\lambda_{mi}}, \quad (12.3.1)$$

где C — удельная емкость электрода, зависящая от потенциала электрода; ρ — удельное сопротивление электролита.

Для рассматриваемого околоэлектродного пространства λ_{ma} — это половина длины основного электрода, если она меньше расстояния между основным и вспомогательным электродами, либо расстояние между электродами, если оно не меньше полуширины основного электрода. Сама полуширина не является характерным размером, поскольку она соизмерима с высотой мениска, и мениск вследствие этого выравнивает распределение потенциала по ширине основного электрода. Приведем в качестве примера значения указанных частот для надменисковых электродов длиной 1 см при расстоянии между электродами, большем, чем 1 см. Для неполированной пластины в 1 N H_2SO_4 при потенциале +0,1 в (отн. н.в.э.) $f_{ma} \approx 1$ кГц, $f_{mi} \approx 10$ МГц. Для полированного кадмия в 0,01 N NaF $f_{ma} \approx 30$ Гц при потенциале -0,7 в (отн. н.в.э.).

Активное сопротивление электролита, преодолеваемое током, различно у разных точек неравнодоступного электрода. При указанных частотах разница сопротивлений соизмерима с сопротивлением емкости двойного слоя электрода. В результате в разных точках оказываются различными фазы потенциала электрода и, как следствие, фазы поверхностного натяжения, измеренные относительно фазы заданного полного тока на электрод. При $f \ll f_{ma}$ сопротивление электролита пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением емкости и электрод эквипотенциален. При $f \gg f_{ma}$ пренебрежимо мало сопротивление емкости двойного слоя и распределение тока определяется только электролитом.

При линейном тепловом моделировании поверхностного натяжения с помощью окислительно-восстановительного электролита сопротивление границы электрод — электролит тоже мало по сравнению с сопротивлением в объеме электролита. Отсюда ясно, что одинаковое распределение тока по поверхности электрода в основном и калибровочном опытах достигается при $f \gg f_{ma}$.

Чтобы частота f_{ma} не ограничивала исследуемого диапазона частот, ее необходимо понизить. Этого легко достичь, разбавляя электролит и увеличивая тем самым его удельное сопротивление ρ . На структуру межфазного слоя и поверхностные явления концентрация в объеме электролита оказывает сравнительно слабое влияние. Большинство поверхностных процессов являются быстрыми на частоте порядка 1 кГц, которая поэтому может быть выбрана в качестве минимальной при исследовании зависимости эстанса от частоты. В этих условиях приемлемая концентрация электролита 0,01 N, обес-

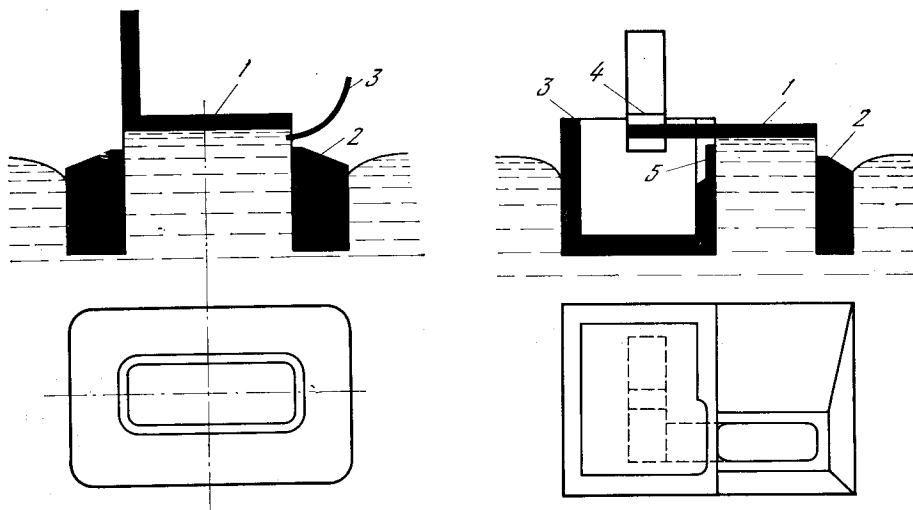


Рис. 12.10. L-образный электрод с вертикальным мениском

1 — электрод; 2 — несмачиваемая рамка; 3 — зонд для контроля переменного потенциала

Рис. 12.11. Электрод в виде прямой пластины с вертикальным мениском и с ограничением рабочего участка

1 — надменисковый электрод; 2 — несмачиваемая рамка; 3 — заслон; 4 — держатель; 5 — несмачиваемое лезвие

печивающая значение $f_{та}$ порядка 100 гц. Разбавление электролита в основном опыте создает соответствие между распределениями тока в основном опыте и в калибровочном опыте при линейном тепловом моделировании. При этом, однако, распределение тока остается неравномерным, что не позволяет применить квадратичное тепловое моделирование.

Конструкции электродов с вертикальным мениском и несмачиваемой рамкой показаны на рис. 12.10 и 12.11. Верхние торцы рамки срезаны под уклон для того, чтобы на них не оставались капли электролита. У L-образного электрода (рис. 12.10) форма торца рамки одинакова по всему периметру. У электрода в виде прямой пластины (рис. 12.11) рамка сочетается с заслоном в форме сосуда, который препятствует попаданию электролита на держатель, расположенный на одном уровне с электродом. Ограничение рабочего участка электрода достигается несмачиваемым лезвием, которое подходит к электроду на малое расстояние. Рамка и заслон с лезвием между ними составляют одну деталь, вытачиваемую, например, из тефлона. Электрод располагается под небольшим углом к горизонту ($2-5^\circ$) с тем, чтобы электролит со смоченного участка не натекал на держатель. Это достигается соответствующей ориентацией электрода в держателе, либо — что проще — легким наклоном плиты, на которой установлены сосуды ячейки.

Расположение рамки относительно электрода фиксируется до опыта при закреплении их на блоке преобразования. Для получения мениска используются подъем и последующее опускание уровня электролита. В случае электродов другой формы соответствующим образом выбирается и форма рамки. Например, электроду в виде диска с центральным отверстием соответствует рамка, составленная из двух concentрических цилиндров.

Высота мениска фиксирована расстоянием между электродом и рамкой. Эта высота не меняется при изменении уровня электролита, в который погружена рамка, и при наклоне электрода с рамкой (вместе с блоком, на котором они укреплены), до тех пор пока электролит не натекает на край рамки.

Такого натекания еще нет даже при подъеме электролита выше краев рамки на 1—2 мм благодаря тому, что рамка не смачивается электролитом.

Таким образом, кроме выравнивания распределения тока рамка автоматически обеспечивает задание высоты мениска под электродом и точное воспроизведение мениска при смене электролита, гарантируя тем самым сохранение чувствительности прибора, необходимое для сопоставлений результатов в разных средах. При этом не требуется точного доведения электролита до прежнего уровня. То же самое относится к введению добавок в электролит. Постоянство уровня электролита, легко обеспечиваемое на опыте (§ 12.4), повышает эффективность рамки.

§ 12.4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ

Электролитическая ячейка для измерения эстанса на границе твердого электрода с жидким электролитом показана на рис. 12.12. Основной электрод 1, вспомогательный электрод переменного тока 2 с одетой на него изолирующей рамкой 3, а также вертикально-подвижная клемма 4 укреплены в нижней части блока преобразования 5. Рамка используется для выравнивания распределения тока по поверхности основного электрода. Клемма служит для изменения расстояния между электродами 1 и 2 путем поступательного вертикального перемещения электрода 2.

Конус блока 5 в виде шлифа вставлен в центральное отверстие крышки 6, которая лежит на плоском шлифе центрального сосуда 7. В этот сосуд впаяна перегородка 8, защищающая блок от попадания капель во время пропускания газа через электролит (например, для очистки электролита от следов кислорода, для насыщения электролита водородом и т. п.). Газ впускается с помощью сифонов 9 и 10 через вспомогательный сосуд 11, заполненный тем же электролитом. Последний выполняет роль затвора и служит для увлажнения газа. Из ячейки газ уходит через такой же сосуд с жидкостным затвором (на рисунке не показан). Сифоны 12, 13 и сосуд 14 с электролитом служат для плавного изменения уровня электролита в основном сосуде, а также для введения в основной сосуд добавок в процессе измерений. Перед опытом часть электролита отсасывается из сосуда 7 в сосуд 14, например, с помощью шприца, шланг которого присоединяется к сифону 12. В периоды между изменениями уровня кран сифона 13 закрыт. Зонд 15, касающийся мениска, контролирует переменную составляющую потенциала основного электрода 1.

При установке блока 5 с электродами 1 и 2 в ячейку L-образный электрод 1 не доходит до электролита, а электрод 2 погружен в электролит. Для образования мениска, контактирующего с основным электродом, уровень электролита следует плавно поднять до касания с нижней гранью электрода 1, а затем опустить на 2—3 мм. Если перед этим на электроды 1 и 2 подана переменная разность потенциалов, то момент касания легко заметить по возникновению переменного тока в цепи электродов. Для точной установки высоты мениска фиксируется подъем уровня во вспомогательном сосуде 14 после касания. За изменением этого уровня легче следить, поскольку оно на порядок больше, чем в основном сосуде из-за разницы в сечениях сосудов.

После того как уровень в основном сосуде 7 установлен и кран сифона 13 закрыт, исходный электролит во вспомогательном сосуде 14 заменяется таким же объемом другого электролита, который должен быть введен в сосуд 7 на определенной стадии опыта. Это используется, например, при сопоставлении осциллограмм эстанс—потенциал до и после добавления к электролиту поверхностно-активных веществ (рис. 1.3). При введении добавки электролит в основном сосуде перемешивается путем периодического изменения уровня во вспомогательных сосудах. Затем восстанавливается

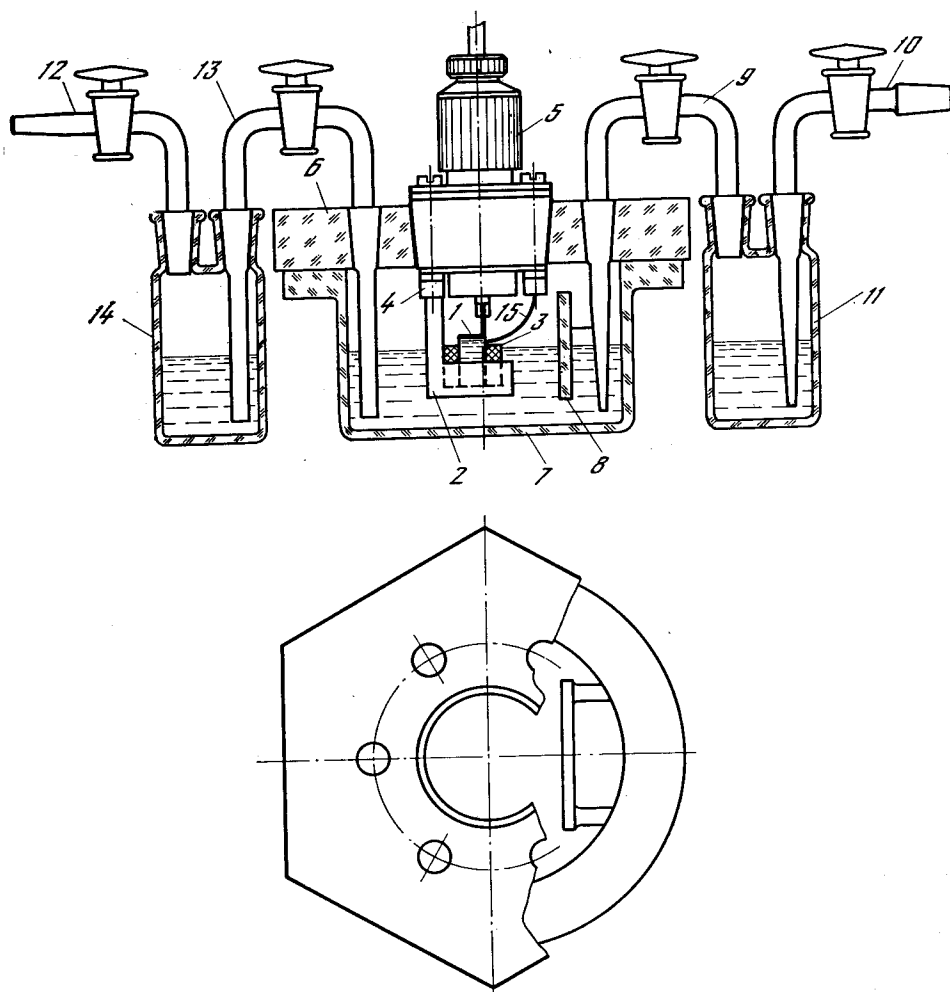


Рис. 12.12. Электролитическая ячейка для регистрации переменного поверхностного натяжения твердых электродов

прежний уровень для того, чтобы высота мениска и масштаб осциллограмм не изменились.

При подъеме L-образного электрода над уровнем раствора выше 1 мм дальнейшее увеличение высоты мениска не оказывает значительного влияния на чувствительность прибора в звуковом диапазоне частот. В ультразвуковом диапазоне 20—200 кгц для четкой регистрации переменного поверхностного натяжения высота мениска под L-образным электродом должна быть не менее 2 мм. Опускание электрода до уровня электролита или ниже его способно полностью погасить сигнал, регистрируемый на этих частотах.

Аналогичное действие оказывает скопление пузырьков газа под электродом. Интересно, что на частотах звукового диапазона появление пузырьков, как правило, не меняет регистрируемого сигнала при заданной амплитуде тока. Пузырьки меняют лишь распределение тока по электроду, а это не влияет на первую гармонику поверхностного натяжения (§ 11.10). По сравнению с резонансами системы электрод—пьезоэлемент из звукового диапазона, резонансы, используемые на более высоких частотах, обычно острее,

соответствуют более высокой добротности системы и поэтому более чувствительны к дополнительному механическому сопротивлению, которое вносится электролитом при уменьшении высоты мениска и пузырьками газа.

Примерно половина всех собственных частот системы электрод—пьезоэлемент не зависит от высоты мениска. В остальных случаях изменения составляют 1—2% и соизмеримы с полушириной резонансного пика. В этих случаях после настройки переменного тока электрода на частоту резонанса дальнейшее изменение уровня электролита приводит к значительному уменьшению сигнала. Однако сигнал восстанавливается после подстройки частоты тока.

Кроме двух вспомогательных сосудов 11, 14 и упомянутого выше жидкостного затвора для газа ячейка содержит три сосуда такого же типа (на рисунке не показаны). В один из них вводится сифон от электрода сравнения; в другом находится вспомогательный электрод постоянного тока для задания среднего потенциала основного электрода 1; в третьем находится дополнительный электрод для задания постоянного тока на электрод 2. Дополнительный электрод используется тогда, когда необходимо вывести электрод 2 из области поляризуемости и снизить тем самым его сопротивление переменному току. Если емкость электрода 2 велика в некоторой области потенциалов (например, область адсорбции водорода на платине, титане, вольфраме), то дополнительный электрод позволяет за счет небольшого постоянного тока поддерживать потенциал электрода 2 в указанной области.

Объединение дополнительного электрода со вспомогательным электродом постоянного тока нецелесообразно, поскольку при значительном сопротивлении сифона, соединяющего вспомогательный электрод с основным сосудом, потенциал вспомогательного электрода в процессе снятия осциллограмм изменяется на десятки вольт, в результате чего будет меняться также и ток электрода 2. Постоянный ток на этот электрод обеспечивается изолированным источником э.д.с., подключенным к этому и дополнительному электродам через регулируемое сопротивление. Для измерения переменной составляющей перепада потенциала на электроде 2 используется зонд в виде остеклованной платиновой проволоки, укрепленной на одной из клемм.

Ячейка с малым объемом электролита показана на рис. 12.13. Практически весь электролит, необходимый для исследований, заключен между основным и вспомогательным электродами. Эти электроды могут быть одинаковыми параллельными друг другу пластинами. С пьезоэлементом скрепляются одна из них либо обе (биполярный электрод). В другом случае вспомогательный электрод больше основного и используется как миниатюрный сосуд для электролита. Электролит, находящийся между электродами, сообщается с электродом сравнения и с другими вспомогательными электродами с помощью капилляров. При определенном составе электролита вместо капилляров к нему подводятся проволочные зонды.

Уменьшение объема электролита, находящегося в непосредственном контакте с основным электродом, снижает расход особо чистых веществ, используемых для приготовления электролита, и уменьшает количество примесей, адсорбирующихся при длительном электролизе на основном электроде.

В варианте, показанном на рис. 12.13, под основным надменисковым электродом 1 в виде узкой согнутой пластины расположен вспомогательный электрод 2 в форме тарелки, в которую налито несколько капель электролита. Пружинные фиксаторы 3 удерживают вспомогательный электрод 2 на оси 4, вставленной в направляющую 5, которая скользит в корпусе 6. Микрометрический винт 7 представляет собой накидную гайку, навинченную на нижнюю часть корпуса. Микрометрический винт и штифт 8 обеспечивают вертикальное перемещение направляющей и вместе с ней оси. Последняя снабжена диском 9, в пазы которого входят зубья шкива 10, сидящего

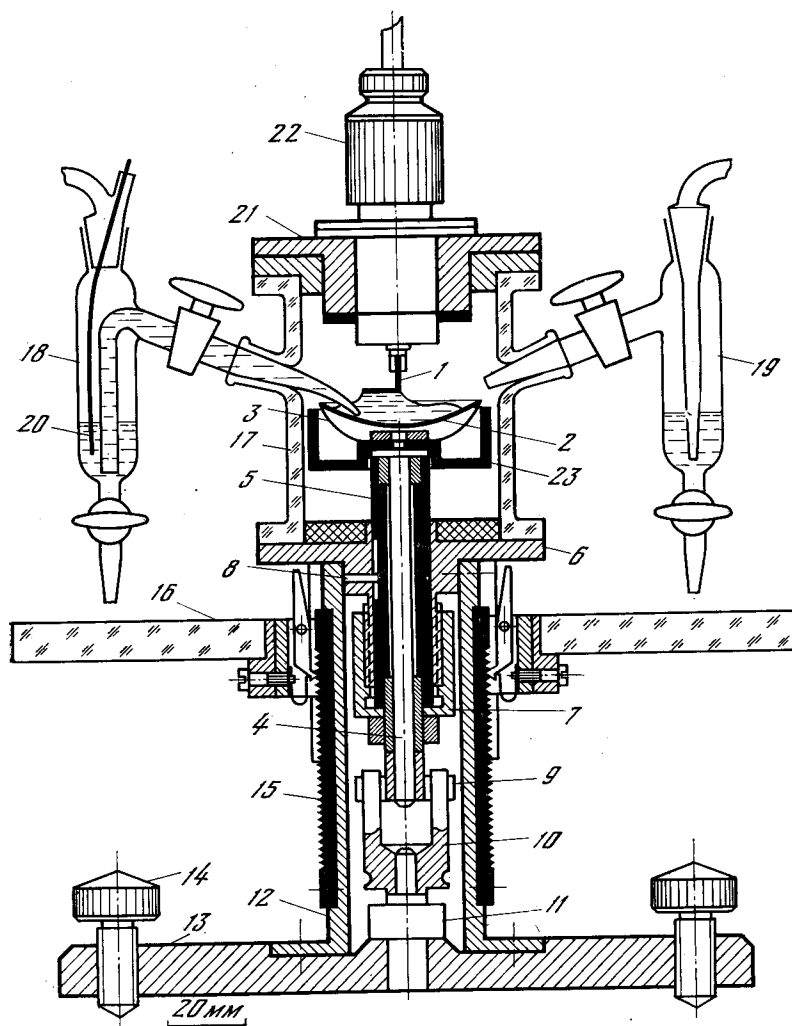


Рис. 12.13. Ячейка с малым количеством электролита

на неподвижной оси 11. Зацепление диска с зубьями шкива сохраняется при вертикальном перемещении оси 4. Корпус установлен на стакане 12, который прикреплен к станине 13. Уровень последней регулируется тремя винтами 14. Две рейки 15, расположенные по бокам стакана, служат для регулируемого перемещения круглого столика 16, который используется для установки дополнительных сосудов (сифоны электродов сравнения, сосуды для слива электролита).

На корпусе располагается стеклянный цилиндр 17 со шлифами для подвески боковых сосудов 18 и 19 (по два сосуда каждого типа, всего четыре сосуда). В один из сосудов 18 вставлен токонесущий электрод 20, служащий для задания среднего значения потенциала основного электрода 1. Второй сосуд 18 (в плоскость чертежа не попадает и на рисунке не показан) используется для подключения электрода сравнения. Сосуды 19 служат для пропускания инертного газа через объем цилиндра 17. Они частично заполнены электролитом для образования жидкостного затвора при впуске газа в цилиндр (сосуд 19, показанный на рисунке) и выпуске газа из цилиндра (сосуд за плос-

костью чертежа). Сверху цилиндр закрыт экраном 21, в котором находится пьезоэлемент, скрепленный с основным электродом и включенный в измерительную цепь с помощью разъема 22. Поддон 23 вращается вместе с электродом 2 и предохраняет детали механического привода от случайного попадания электролита.

Вспомогательный электрод 2 изготавливается из платины либо из того же металла, что и основной электрод 1. После того как электрод 2 залит электролитом, он поднимается с помощью микрометрического винта 7 до касания электролита с электродом 1. Затем он снова опускается на 2—3 мм, после чего контакт электролита с основным электродом сохраняется благодаря мениску. После этого в цилиндр 17 вставляются боковые сосуды 18 и 19. Для перемешивания электролита шкив 10 приводится во вращение с помощью передачи и электромотора с редуктором. Скорость вращения около 1 об/сек. Перемешивание необходимо, в частности, для ускорения вывода растворенных газов из электролита под инертной атмосферой без барботирования, которое не удобно в малом объеме электролита. Ряд измерений, в частности тепловое моделирование поверхностного натяжения, могут быть проведены без боковых сосудов 18 и 19.

Вспомогательный электрод в качестве сосуда может быть использован также при исследовании поверхностного натяжения на границе твердого электрода с расплавами солей. Плавление соли достигается пропусканием тока накоротко через вспомогательный электрод, а для поддержания температуры используется ток высокой частоты в расплаве. При определенных условиях электрод сравнения, погруженный в расплав, может быть заменен электродом, находящимся над поверхностью расплава и регистрирующим контактную разность потенциалов. Этот электрод крепится к тому же пьезоэлементу, что и основной электрод, причем измерения контактной разности потенциалов и переменного поверхностного натяжения проводятся независимо друг от друга на разных собственных частотах механической системы электроды—пьезоэлемент (§ 12.12).

Благодаря избирательной регистрации обычные акустические шумы практически не мешают измерению эстанса на частотах выше 1 кГц. При жестком креплении пьезоэлемента к корпусу блока преобразования акустические помехи больше, чем при упругой подвеске системы электрод—пьезоэлемент, например, с помощью мембраны, разделяющей пространства электрода и пьезоэлемента (§ 12.7). Однако в обоих случаях эти помехи намного меньше полезного сигнала и обычно нет нужды в акустической защите ячейки. Достаточно расположить ее сосуды на массивном немагнитном основании. Для этого подходит стеклянная плита размерами $2 \times 20 \times 30$ см, углы которой опираются на подкладки из мягкой резины.

§ 12.5. РАЗДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ ИЗГИБА И УДЛИНЕНИЯ

Периодическое изменение поверхностного натяжения на одной стороне пластины приводит пластину в колебания изгиба и удлинения. Совместим плоскость XU с гранью пластины (рис. 12.14). Ось z перпендикулярна чертежу. Если вещество пластины изотропно, то в статических условиях изменение натяжения на $\Delta\gamma$ вызывает следующие деформации удлинения (Δx , Δy) и изгиба (Δz) относительно начала координат:

$$\Delta x = \frac{1}{2} \frac{1-\nu}{Y} \frac{x}{h} \Delta\gamma, \quad (12.5.1)$$

$$\Delta y = \frac{1}{2} \frac{1-\nu}{Y} \frac{y}{h} \Delta\gamma, \quad (12.5.2)$$

$$\Delta z = 3 \frac{1-\nu}{Y} \frac{x^2 + y^2}{h^2} \Delta\gamma. \quad (12.5.3)$$

Здесь Y — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона; h — толщина пластины; x и y — координаты точки, в которой рассчитывается деформация. Указанные деформации не зависят от формы пластины.

Допустим, что пластина закреплена в начале координат. Тогда на опору в точке закрепления действуют равнодействующие сил инерции от удлинения и от изгиба пластины. Обозначим амплитуды этих равнодействующих соответственно ΔF_x (ΔF_y) и ΔF_z . Если частота $\omega/2\pi$, с которой колеблется

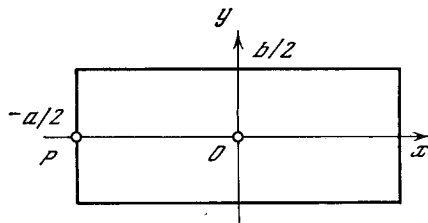


Рис. 12.14. Точки закрепления пластины при выделении колебаний изгиба (O) и удлинения (P)

натяжение, значительно меньше основной собственной частоты изгибных колебаний пластины, то деформации близки к статическим. В этих условиях у прямоугольной пластины, закрепленной в центре, силы инерции составляют

$$\Delta F_x = (\pm) \frac{1}{16} \frac{1-\nu}{Y} \omega^2 G \frac{a}{h} \Delta \gamma, \quad (12.5.4)$$

$$\Delta F_y = (\pm) \frac{1}{16} \frac{1-\nu}{Y} \omega^2 G \frac{b}{h} \Delta \gamma, \quad (12.5.5)$$

$$\Delta F_z = \frac{1}{4} \frac{1-\nu}{Y} \omega^2 G \frac{a^2 + b^2}{h^2} \Delta \gamma. \quad (12.5.6)$$

Здесь a и b — длина и ширина пластины; G — ее масса. Условный знак (\pm) напоминает, что сила инерции ΔF_x (ΔF_y) вызвана удлинением одной из половин пластины. Силы от удлинения противоположных половин пластины взаимно уравниваются и на опору не действуют. Что же касается силы инерции ΔF_z , то она относится к изгибу всей пластины и приложена к опоре полностью.

В общем случае силы инерции уравновешены, если пластина имеет ось симметрии и закреплена в центре тяжести. Если у пластины есть центр симметрии и она в этом центре закреплена, то равнодействующая сил инерции от изгиба приложена в точке закрепления и не создает в опоре изгибающего момента. В случае диска, закрепленного в центре, равнодействующая от изгиба составляет

$$\Delta F_z = \frac{3}{8} \frac{1-\nu}{Y} \omega^2 G \frac{d^2}{h^2} \Delta \gamma, \quad (12.5.7)$$

d — диаметр диска.

Таким образом, закрепление пластины в центре симметрии или по оси симметрии обеспечивает избирательную регистрацию *изгибных* колебаний пластины при изменении поверхностного натяжения на одной ее стороне. Этот вывод справедлив при любой частоте колебаний пластины, так как симметрия сохраняется для колебаний сложной формы.

Избирательная регистрация продольных колебаний пластины достигается одинаковым изменением поверхностного натяжения на обеих ее сторонах и закреплением ее в точке, отличной от центра симметрии. Например, для той же прямоугольной пластины (рис. 12.14), но закрепленной в точке P ($x = -a/2$) и смоченной электролитом с обеих сторон, к опоре в точке

закрепления приложена сила

$$\Delta F_x = \frac{1}{2} \frac{1-\nu}{Y} \omega^2 G \frac{a}{h} \Delta \gamma, \quad (12.5.8)$$

тогда как равнодействующая сил инерции от изгиба в данном случае равна нулю.

Чтобы оценить величину сил, определим ΔF_z для закрепленной в центре пластины с размерами $a = 2,0$ см, $b = 0,4$ см, $h = 0,05$ см из серебра ($Y = 0,74 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\nu = 0,37$, $\rho = 10,5$ г/см³) при $\omega/2\pi = 10^3$ гц. Из (12.5.6) находим $\Delta F_z = 5,9 \cdot 10^{-3}$ дин. Кроме одинарной пластины, закрепленной в центре, для выделения изгибных колебаний пригоден также биполярный электрод (§ 12.8). Он может быть закреплен произвольно, так как удлинение одной из его пластин компенсируется укорочением другой пластины независимо от того, скомпенсированы ли удлинения в пределах каждой пластины. Для регистрации колебаний удлинения наряду с пластиной могут быть использованы электроды в виде ленты либо нити (§ 12.9).

Возможность раздельной регистрации изгибных и продольных колебаний пластины при изменении ее поверхностного натяжения важна в следующих случаях.

1. При тепловом моделировании на низких и умеренных частотах эквиваленты поверхностного натяжения различны при изгибе и удлинении (§ 10.5, § 10.6). Поэтому для точного расчета амплитуды поверхностного натяжения путем сравнения его с тепловым натяжением необходимо пользоваться только одним видом колебаний, не допуская его сочетания с другим видом. На низких частотах (порядка 1 кГц) такое разделение осуществляется естественным путем, так как вклад удлинения в регистрируемый сигнал обычно на два порядка ниже, чем вклад изгиба. В области умеренных частот целесообразно обратиться к описанному здесь способу полного разделения.

2. Фаза теплового натяжения в большей степени, чем его амплитуда, зависит от типа колебаний. Полное разделение необходимо при фазовом детектировании второй гармоники поверхностного натяжения в сильно разбавленных растворах, когда она действует совместно с большим тепловым натяжением. Разделение необходимо также при сравнении фаз поверхностного и теплового натяжений в двух последовательных измерениях. Наконец, изгибные колебания пластины в отличие от продольных позволяют поворачивать фазу теплового натяжения и уменьшать его амплитуду за счет уменьшения толщины пластины и частоты колебаний (§ 10.8, § 10.9).

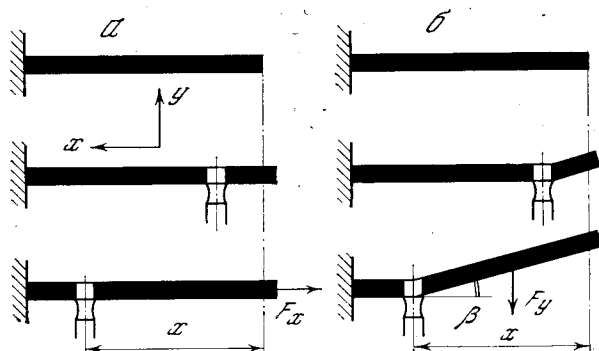
3. При избирательной регистрации натяжения анизотропной поверхности в заданном направлении необходимо исключить влияние натяжений, действующих в других направлениях. Сделать это легче в случае изгибных колебаний, чем в случае продольных (§ 12.7).

4. При измерении переменного поверхностного натяжения на границе двух твердых тел влияние вспомогательной границы раздела может быть исключено путем совмещения ее с нейтральной плоскостью изгиба пластины. Продольные колебания должны быть при этом изолированы (§ 12.10).

§ 12.6. ПЕРЕМЕЩЕНИЕ РАБОЧЕГО УЧАСТКА ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА

При регистрации колебаний поверхностного натяжения твердого электрода, имеющего форму пластины, вклад различных участков электрода в измеряемый сигнал вообще различен при одинаковых плотности тока и свойствах поверхности во всех точках электрода. Если пластина узка, то на частотах ниже ее собственной частоты основное значение при регистрации

Рис. 12.15. Деформация пластины электрода, разложенная на удлинение (а) и изгиб (б) при различных расстояниях рабочего участка от свободного конца пластины



сил инерции имеют колебания пластины по длине (§ 12.1), для которых расположение рабочего участка по ширине пластины не имеет значения. В этих условиях вклад участка практически не зависит от координаты по ширине пластины. Зависимость же вклада от координаты по длине пластины оказывается значительной.

Рассмотрим узкую пластину, закрепленную на одном конце и свободную на другом (рис. 12.15). Характер закрепления для дальнейших выкладок не важен. В случае L-образного электрода его горизонтальную часть можно считать закрепленной по линии изгиба электрода. Рабочий участок представляет собой область пластины, смоченную мениском в виде капли электролита. Диаметр этой области будем считать малым по сравнению с длиной пластины, но большим по сравнению с толщиной пластины. Пластина растягивается и изгибается только вблизи мениска (засветленный участок пластины на рис. 12.15), тогда как остальные части пластины остаются прямыми и смещаются как одно целое.

В результате удлинения (рис. 12.15, а) на опору действует сила инерции F_x , направленная вдоль горизонтальной оси x . В результате изгиба (рис. 12.15, б) на опору действуют сила инерции F_y , направленная вдоль вертикальной оси y , и момент M относительно линии закрепления. При изгибе прямые отрезки пластины, расположенные по обе стороны от мениска, наклоняются друг к другу под некоторым углом β . Длину пластины обозначим a .

В нестационарных условиях измеряются производные $\partial a/\partial Q$, $\partial \beta/\partial Q$, $\partial F_x/\partial Q$, $\partial F_y/\partial Q$, $\partial M/\partial Q$, равные отношению малых амплитуд указанных величин к заданной амплитуде количества электричества Q , подводимого к рабочему участку электрода. При различных расстояниях x рабочего участка от свободного конца пластины эти производные составляют:

$$\frac{\partial a}{\partial Q} = \frac{1}{2} \frac{1-\nu}{Y} \frac{1}{bh} \frac{\partial \gamma}{\partial q}, \quad (12.6.1)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial Q} = 6 \frac{1-\nu}{Y} \frac{1}{bh^2} \frac{\partial \gamma}{\partial q}, \quad (12.6.2)$$

$$\frac{\partial F_x}{\partial Q} = \frac{1-\nu}{Y} \omega^2 \rho \frac{\partial \gamma}{\partial q} x, \quad (12.6.3)$$

$$\frac{\partial F_y}{\partial Q} = 3 \frac{1-\nu}{Y} \frac{\omega^2 \rho}{h} \frac{\partial \gamma}{\partial q} x^2, \quad (12.6.4)$$

$$\frac{\partial M}{\partial Q} = 3 \frac{1-\nu}{Y} \frac{\omega^2 \rho}{h} \frac{\partial \gamma}{\partial q} x^2 \left(a - \frac{x}{3} \right), \quad (12.6.5)$$

куда входят следующие параметры пластины электрода: Y — модуль упру-

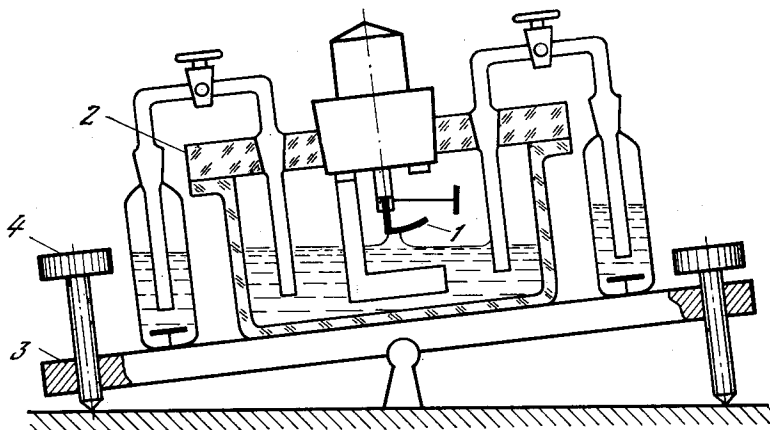


Рис. 12.16. Ячейка с перемещением рабочего участка вдоль электрода

гости; ν — коэффициент Пуассона; ρ — плотность; h — толщина; b — ширина; ω — угловая частота тока заряжения. Отсюда, в частности, следует, что

$$\Delta F_y / \Delta F_x = 3x/h, \quad (12.6.6)$$

т. е. $\Delta F_y \gg \Delta F_x$. Например, $\Delta F_y = 100\Delta F_x$ при $x = 1$ см и $h = 0,03$ см. Таким образом, на низких частотах регистрируемый сигнал практически полностью вызван изгибом электрода.

Квадратичный рост вклада с удалением рабочего участка от свободного конца электрода подтверждается при низких частотах в опытах, в которых контакт с электродом осуществлен с помощью малой капли электролита, перемещаемой вдоль электрода, а также в опытах с использованием зондов, подводимых к электроду, смоченному электролитом по всей длине. Вклад малой области, обусловленный продольными колебаниями электрода, возрастает с x линейно. Такое различие позволяет оценить экспериментально доли обеих мод колебаний электрода в общем сигнале.

Один из способов перемещения рабочего участка вдоль электрода состоит в следующем (рис. 12.16). Надменисковый электрод 1 выгнут в виде цилиндрической поверхности с выпуклостью, обращенной к электролиту. Например, при длине нижней части электрода 1 см радиус кривизны составляет 2 см. Возможно также применение электродов в виде ломаной, отдельные звенья которой касаются электролита. Электролитическая ячейка 2 установлена на качающейся платформе 3, угол наклона которой к горизонту регулируется винтами 4. При изменении наклона платформы мениск скользит вдоль поверхности электрода. Протяженность мениска вдоль электрода уменьшается с увеличением высоты мениска и с уменьшением радиуса кривизны электрода. Если электрод — плоский, то путем наклона плиты мениск малой протяженности может быть получен на концах электрода. Как следует из формул (12.6.3) и (12.6.4), на низких частотах (порядка 1 кгц) регистрируемый сигнал максимален при расположении мениска у изгиба L-образного электрода (как на рис. 12.16).

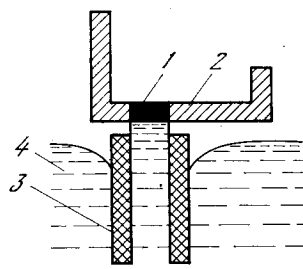
Изложенные выше результаты относятся к случаю, когда на электрод действует переменное поверхностное натяжение. У сил иной природы должно быть иным и распределение вклада по длине электрода. Поэтому смещение рабочего участка вдоль электрода может быть использовано для оценки величины побочных эффектов. Если при работе различных участков электрода с хорошо подготовленной поверхностью регистрируемые кривые

($\gamma_q - \varphi$) получаются пропорциональными друг другу, то это указывает на отсутствие побочных эффектов типа переменного нормального давления.

Возможность регистрации переменного поверхностного натяжения на небольшом участке поверхности используется для измерений на образцах малого размера (рис. 12.17). Образец из исследуемого вещества вставляется в отверстие пластины, изготовленной из другого вещества, например, из

Рис. 12.17. Крепление электрода малого размера при регистрации переменного поверхностного натяжения

- 1 — электрод;
- 2 — пластина;
- 3 — несмачиваемая трубка;
- 4 — электролит



пластмассы либо из металла с частично изолированной поверхностью. Место для отверстия выбирается на удалении от свободного конца пластины. Кроме того, увеличение сил инерции достигается укреплением дополнительного груза на свободном конце. Роль такого груза может играть отогнутый конец пластины (рис. 12.17).

Необходимость проводить измерения на образцах малого размера возникает в случаях, когда исследуемое вещество доступно лишь в виде небольших зерен, либо когда исследуются сильно намагниченные вещества. В последнем случае уменьшение размера образца снижает наводки, обусловленные взаимодействием магнитного поля с током, проходящим через электрод и контактирующие с ним проводники. Другой способ уменьшения влияния магнитного поля состоит в нанесении тонкого слоя исследуемого ферромагнитного вещества (например, никеля) на L-образную подложку из немагнитного материала (например, меди). Если намагниченность не обязательна во время измерений, то она должна быть предварительно снята, например, термической обработкой.

Перемещение рабочего участка по электроду позволяет также провести измерения на различных кристаллитах, выступающих на поверхность электрода, если они достаточно крупны.

§ 12.7. ИЗМЕРЕНИЯ НА АНИЗОТРОПНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

У поликристаллических образцов поверхностное натяжение, усредненное по некоторой линии, не зависит от ориентации этой линии на поверхности. У гладких монокристаллических образцов поверхностное натяжение в общем случае различно в разных направлениях вдоль поверхности. К анизотропии равнодействующей поверхностного натяжения приводит также анизотропия макрошероховатости, например борозды на поверхности в одном направлении.

Преобладание продольной деформации в суммарном сигнале, регистрируемом при колебаниях поверхностного натяжения узкой пластины, благоприятно для избирательной регистрации натяжения, направленного вдоль пластины. Необходимо, однако, принять меры для полного исключения вклада поперечного поверхностного натяжения в измеряемый сигнал. Поперечное натяжение приводит к поперечному изгибу пластины и линейному

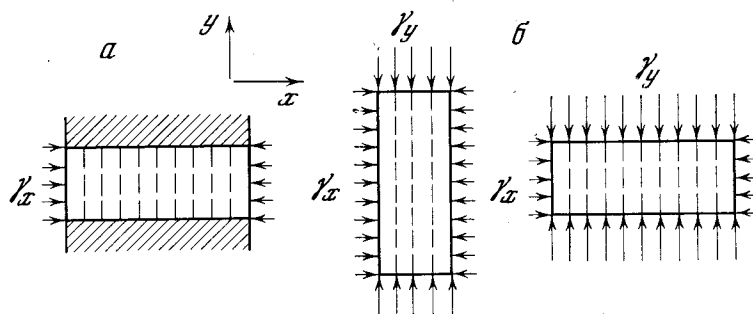


Рис. 12.18. Два способа измерения продольного натяжения

a — фиксация поперечных размеров пластины; *б* — сравнение результатов на пластинах с разной ориентацией относительно заданного направления

изменению ее ширины. Но, кроме того, оно влияет на продольный изгиб и продольное удлинение за счет эффекта поперечного сжатия, описываемого коэффициентом Пуассона.

Продольное натяжение может быть отделено от поперечного двумя способами: *a*) фиксацией поперечных размеров пластины; *б*) сравнением результатов на пластинах с разной ориентацией относительно заданного направления (рис. 12.18). В первом способе результат измерения совпадает с продольным натяжением γ_x . Аналогично получается γ_y (ориентация осей *x* и *y* ясна из рис. 12.18),

$$\gamma_x = A, \quad \gamma_y = B, \quad (12.7.1)$$

где *A* и *B* — результаты измерений при фиксации поперечных либо продольных размеров пластины.

Во втором способе результаты измерений *C* и *D* являются линейной комбинацией γ_x и γ_y :

$$\gamma_x - m\gamma_y = C, \quad -n\gamma_x + \gamma_y = D, \quad (12.7.2)$$

где *m* и *n* — известные параметры, зависящие от эффективного коэффициента Пуассона и от соотношения между сторонами пластины. При определенных условиях *m* = *n*. Если пластина не квадратная, то оба уравнения (12.7.2)

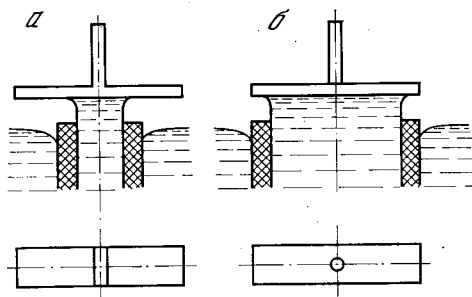


Рис. 12.19. Закрепление и рабочий участок электрода при избирательной регистрации продольных изгибных колебаний (*a*), при регистрации суммы продольных и поперечных изгибных колебаний (*б*)

линейно независимы и дают возможность вычислить γ_x и γ_y с тем большей точностью, чем сильнее различие между длиной и шириной пластины. Если необходимо знать и γ_x и γ_y , то каждый из двух способов требует двух измерений.

В условиях свободных колебаний пластины фиксация ее поперечных размеров, необходимая для использования первого способа, приближенно

достигается с помощью поперечных ребер на тыльной стороне пластины. Ребра ослабляют поперечный изгиб в большей степени, чем поперечное удлинение. Поэтому измерения первым способом выгоднее проводить в режиме изгибных колебаний (§ 12.5). Закрепление электрода вдоль поперечной оси симметрии (рис. 12.19, а) эквивалентно ребру бесконечной жесткости и полностью исключает поперечный изгиб в окрестности линии закрепления, не препятствуя продольному изгибу. Если рабочий участок электрода ограничен малой окрестностью линии закрепления, то можно обойтись без дополнительных ребер.

Во втором способе, наоборот, целесообразно закрепление пластины в центре (рис. 12.19, б), так как это упрощает условия изгиба и облегчает расчет параметров m и n в уравнениях (12.7.2).

При малой ширине электрода закрепление по линии симметрии может быть заменено закреплением в трех точках, лежащих на этой линии — на краях электрода и в центре с помощью двух призм и острого винта (рис. 12.20). Такое закрепление проще, чем неразъемное соединение электрода с ребром, и точнее фиксирует линию закрепления. Соединение электрода с держателем может быть выполнено разъемным также при центральном закреплении (рис. 12.21).

Равномерность распределения тока по рабочему участку электрода обеспечивается несмазываемой рамкой (§ 12.3). Вклад рабочего участка в равнодействующую сил инерции максимален в центральной области пластины, вблизи места закрепления. Размах колебаний пластины максимален у ее краев. Освобождение концов длинной пластины от электролита снижает механическое сопротивление ее колебаниям.

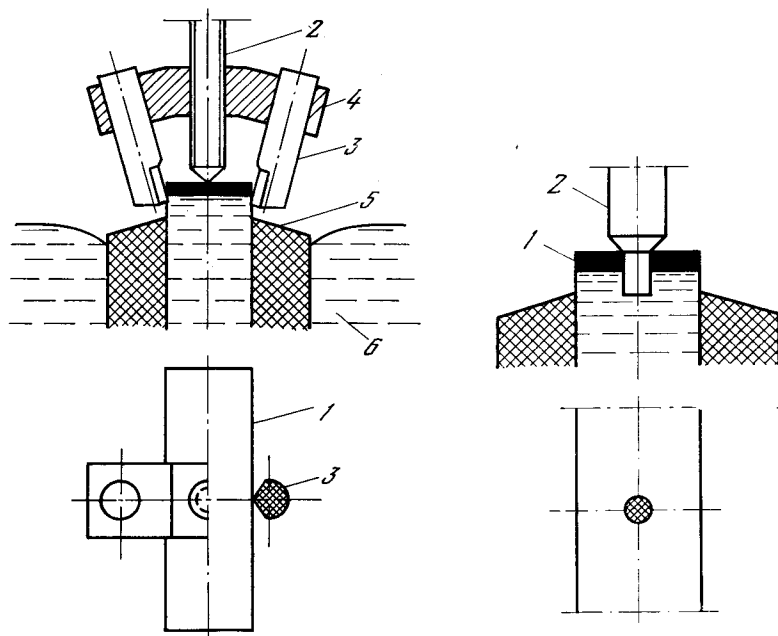


Рис. 12.20. Закрепление электрода в трех точках на оси симметрии

1 — электрод; 2 — винт; 3 — призмы; 4 — держатель; 5 — несмазываемая рамка; 6 — электролит

Рис. 12.21. Разъемное соединение держателя с электродом

1 — электрод; 2 — держатель

Блок преобразования, предназначенный для избирательной регистрации переменного поверхностного натяжения твердого электрода в заданном направлении, показан на рис. 12.22. Электрод 1 выполнен в виде узкой прямоугольной пластины с поперечными ребрами на тыльной, верхней стороне. В центр электрода упирается конец металлического винта 2, который прижимает края электрода к наклонным призмам 3 держателя 4. Одновременно винт обеспечивает электрический контакт внешней цепи с электродом. Призмы изготавливаются из диэлектрика (кварц, алунд, стекло) либо из металла с последующим нанесением изолирующего покрытия. Винт проходит через нарезанное отверстие в центре держателя. Этот винт расположен на конце оси 5, к противоположному концу которой прикреплен пьезоэлемент 6 с грузом 7. Ось подвешена на двух параллельных металлических мембранах 8 и 9, которые закреплены по периметру на корпусе 10 с помощью колец 11 и 12. Электрод 1 с винтом 2 заземлены с помощью одной из клемм 13, проходящих через отверстия в корпусе. Своей боковой конической поверхностью корпус установлен в коническом шлифе сосуда 14, заполненного электролитом 15. Мениск электролита под электродом ограничен несмачиваемой рамкой 16. В электролит погружен вспомогательный электрод 17, подключенный к выходу генератора переменного тока 18. Через пружинный контакт 19 и коаксиальный разъем, состоящий из вилки 20 и экрана 21, обкладки пьезоэлемента 6 подключены ко входу избирательного усилителя 22.

Описанный блок преобразования работает следующим образом. С помощью генератора 18 через электроды 1 и 17 пропускается переменный ток. Колебания плотности заряда на электроде (сопровожаемые колебаниями потенциала электрода) приводят к колебаниям поверхностного натяжения на нижней грани электрода, смоченной электролитом. Электрод 1 приходит в механические колебания изгиба и удлинения относительно его центра, скрепленного с винтом 2. При удлинении точки пластины, симметричные относительно ее центра, смещаются в противоположных направлениях. Поэтому равнодействующая соответствующих сил инерции равна нулю. При изгибе те же точки смещаются в одном направлении. Силы инерции, вызванные этим смещением, складываются и действуют на винт 2. Продольные вибрации оси 5, связанной с винтом 2, передаются пьезоэлементу и затем в виде электрического сигнала поступают на избирательный усилитель 22. По максимуму усиленного сигнала отыскивается одна из резонансных частот системы электрод—пьезоэлемент. На эту частоту настраиваются генератор 18 и усилитель 22. Снимается зависимость регистрируемого сигнала от среднего потенциала электрода 1.

Мембраны 8 и 9 замыкают двойную экранировку пьезоэлемента, которая необходима для защиты пьезоэлемента от наводок при регистрации слабых сигналов на высоких частотах. В обычных условиях для экранировки достаточно одной мембраны (например, из титана или хромированной меди толщиной 0,1—0,4 мм). Одновременно мембрана герметизирует сосуд с электролитом. Ось 5 составлена из отдельных отрезков, материал которых выбирается таким, чтобы электрод 1, пьезоэлемент 6 и мембраны 8, 9 были изолированы друг от друга.

На рис. 12.23 показаны варианты выполнения основного электрода. У электродов из пластичных металлов функции ребер жесткости могут выполнять изгибы пластины (рис. 12.23, б, в, предпочтительный вариант в). Посадка двух изолированных друг от друга пар электродов на одну ось (рис. 12.23, в) упрощает сопоставление переменных натяжений на электродах с различной ориентацией кристаллографических осей.

Рис. 12.22. Блок преобразования для избирательной регистрации переменного поверхностного натяжения твердого электрода в заданном направлении

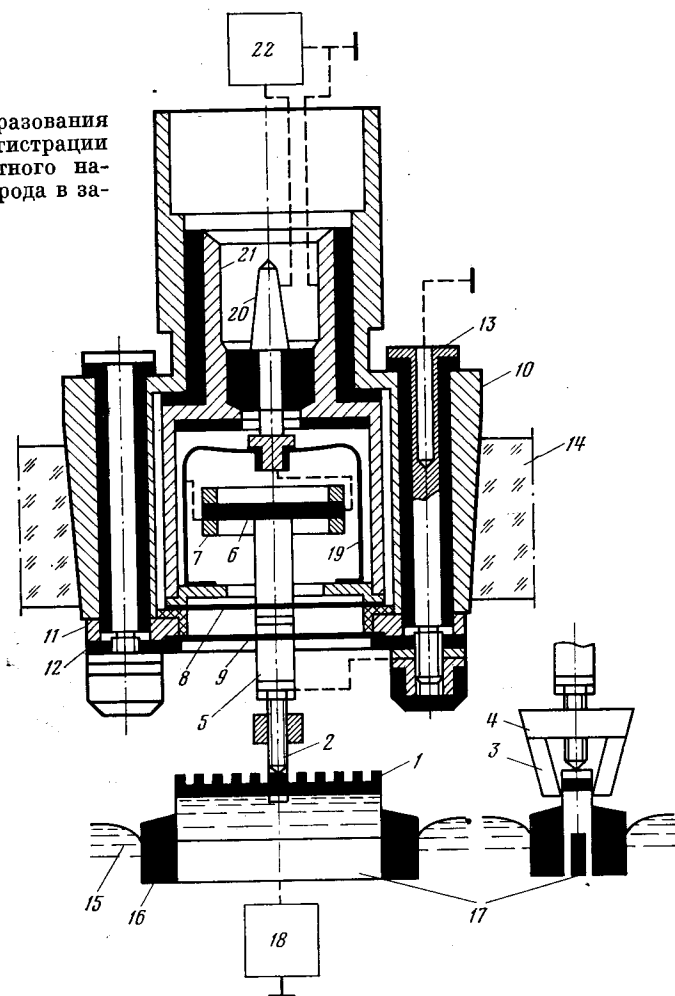
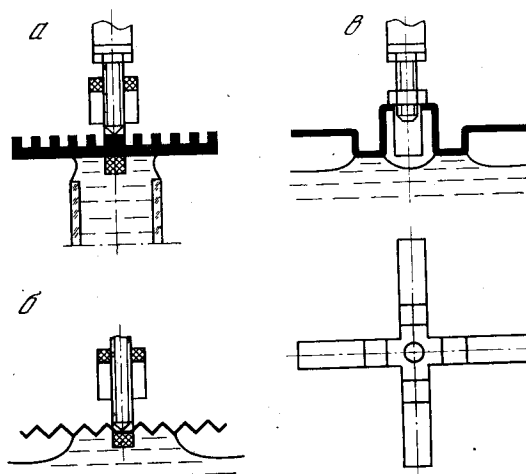


Рис. 12.23. Формы основного электрода при избирательной регистрации



§ 12.8. БИПОЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОД

В описываемом приборе исследуемый электрод выполнен в виде двух одинаковых параллельных пластин, расположенных вертикально над уровнем раствора и подключенных к противоположным полюсам генератора периодического напряжения. Такое взаимное расположение пластин позволяет путем их сближения снизить сопротивление раствора, который в этом случае удерживается между пластинами силами капиллярного поднятия. Вертикальное расположение пластин над раствором снижает гидродинамическое сопротивление их колебаниям. Так как обе пластины изготовлены из одного и того же материала и поддерживаются при одном и том же среднем потенциале, то подача периодической составляющей потенциала на пластины в противофазе приводит пластины в механические колебания, совпадающие по фазе. Это усиливает колебания системы электрод—пьезоэлемент, причем обе пластины с прослойкой жидкого раствора между ними колеблются практически как одно целое.

Кроме того, указанное расположение пластин исследуемого электрода обеспечивает эквипотенциальность каждой из пластин по переменной составляющей и позволяет включить в цепь генератора переменного напряжения блок отрицательного сопротивления, что необходимо для компенсации сопротивления раствора между пластинами в том случае, когда используются разбавленные растворы, а измерения проводятся в режиме заданной амплитуды потенциала.

Схема прибора показана на рис. 12.24. Исследуемый электрод состоит из двух параллельных пластин 1 и 2, расстояние между которыми определяется толщиной прокладки 3 из диэлектрика, например стекла или тефлона. Прокладка занимает только верхнюю часть пространства между пластинами и вместе с ними зажата в держателе 4, который через ребро 5 соединен с пьезоэлементом 6. Пьезоэлемент закреплен во втулке 7 и вместе с ней заключен в экран 8.* Держатель касается пластин в центральной части их тыльной стороны, чтобы не образовывалось капилляров, по которым раствор мог бы проникнуть в держатель. Зазор между пластинами может быть установлен и без помощи прокладки. В этом случае каждая из пластин крепится к держателю отдельно, например, отогнутым концом.

Сосуд 9 заполнен раствором, в который погружены вспомогательный электрод 10 и электрод сравнения 11. Эти электроды могут быть вынесены в отдельные сосуды, сообщающиеся с основным сосудом через сифоны. Электроды 1 и 2 подключены к противоположным клеммам вторичной обмотки трансформатора 12, установленного на выходе генератора 13 периодического напряжения. Электроды 10 и 11 подключены к потенциостату 14, служащему для поддержания среднего потенциала пластин 1 и 2 равным потенциалу, задаваемому генератором 15 линейно изменяющегося напряжения. В цепи вторичной обмотки трансформатора 12 находится переключатель 16, служащий для введения в эту цепь блока 17 отрицательного сопротивления. Для настройки этого блока прибор снабжен генератором 18 напряжения высокой частоты, соединенным последовательно с сопротивлением 19, а также усилителем переменного напряжения 20. Обкладки пьезоэлемента подключены ко входу осциллографического регистратора 21, соединенного с генератором 15, который используется для формирования развертки регистратора 21.

Переменное напряжение, подаваемое с трансформатора 12 на пластины 1 и 2 исследуемого электрода, складывается из двух одинаковых скачков потенциала на границах пластин 1 и 2 с раствором и омического падения потенциала в слое раствора между пластинами. Например, для раствора 2 М КСl при 20° С, дифференциальной емкости двойного слоя 20 мкф/см² и

расстоянии между пластинами 0,5 мм переменное напряжение с частотой 1 кГц и амплитудой 60 мВ распределяется так: падение в растворе 1 мВ и два скачка потенциала по 29,5 мВ. По отношению к пластинам 1 и 2 скачки потенциала имеют противоположные знаки. Поэтому увеличение поверхностного натяжения на одной из пластин происходит одновременно с уменьшением его на другой пластине. Так как изменение поверхностного натяжения происходит на плоскостях, которыми пластины обращены друг к другу, то в результате изменения прикладываемого напряжения пластины изгибаются в одну и ту же сторону, увлекая за собой слой раствора, заключенный между ними.

Вместе с пластинами 1 и 2 колеблется пьезоэлемент 6. С его обкладок снимается напряжение, амплитуда которого пропорциональна амплитуде изменения поверхностного натяжения исследуемого твердого электрода. Это напряжение после усиления поступает на вертикально отклоняющие пластины осциллографического регистратора 21 и развертывается по горизонтали напряжением, поступающим от генератора и пропорциональным среднему потенциалу электрода. Таким путем снимаются осциллограммы амплитуда поверхностного натяжения—средний потенциал.

В приведенном выше примере погрешность поддержания амплитуды периодического потенциала на заданном уровне составляет 3%. В случае необходимости эта погрешность может быть устранена с точностью до относительного отклонения от параллельности между пластинами. Для этого с помощью переключателя 16 в цепь вводится блок 17 отрицательного сопротивления с разделительной емкостью на входе. Его отрицательное сопротивление устанавливается по величине равным сопротивлению слоя раствора между пластинами 1 и 2. Для контроля за совпадением обеих сопротивлений используется генератор 18, вырабатывающий напряжение с частотой, достаточно высокой, чтобы сопротивление емкости на границе электрод—раствор было пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением раствора. Сопротивление 19 и последовательно соединенные раствор и блок 17 образуют делитель напряжения. Сигнал с этого делителя поступает на вход усилителя 20; он минимален, если сопротивления раствора и блока 17 одинаковы по величине. Введение блока 17 необходимо также при работе с разбавленными растворами, обладающими высоким удельным сопротивлением.

§ 12.9. ПОГРУЖЕННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Электроды, погруженные в электролит, работают всей поверхностью. Примером служит стержень в виде прямоугольной пластины, опущенной в электролит. При симметричном расположении вспомогательных электродов

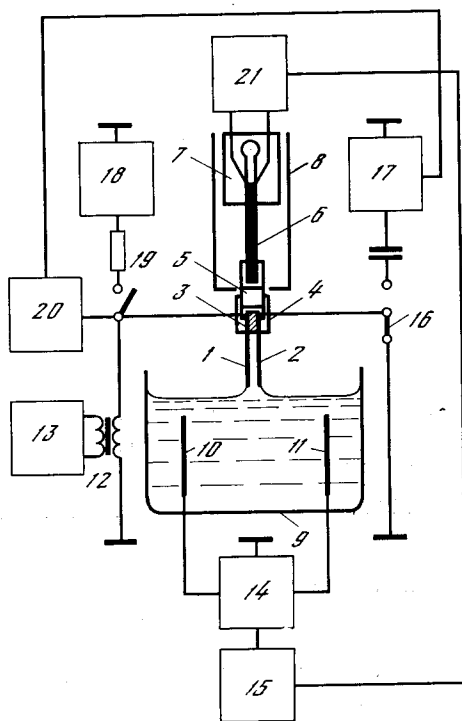


Рис. 12.24. Схема прибора с биполярным электродом

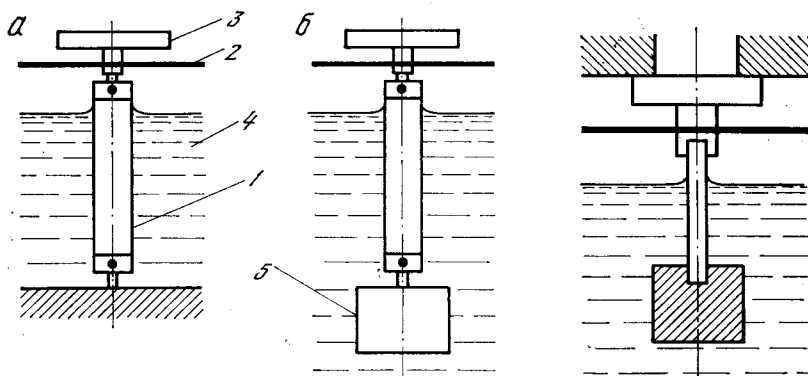


Рис. 12.25. Электрод в виде натянутой ленты фольги

a — лента закреплена на двух концах; *б* — лента закреплена на одном конце, к другому подвешен груз; 1 — электрод; 2 — мембрана; 3 — пьезоэлемент; 4 — электролит; 5 — груз

Рис. 12.26. Электрод в виде стержня с грузом

ток на обеих сторонах пластины распределен одинаково. Благодаря этому полностью исключено влияние давления, связанного с некоторыми побочными явлениями, в частности, с тепловым расширением электролита на удвоенной частоте тока (§ 14.7). Это свойство двусторонних электродов обуславливает их применение для измерения температуры в непосредственной близости от электрода (§ 13.4), для измерения сопротивления тонкого приэлектродного слоя электролита при изменении его состава (§ 14.8), а также для оценки влияния побочных эффектов на результаты, полученные с надменисковым электродом (§ 4.2).

Перечислим типы погруженных электродов, применяемых для измерения эстанса.

1. Натянутая лента фольги, закрепленная на двух концах (рис. 12.25, *a*). Один конец прикреплен к дну сосуда, другой — к мембране, соединенной с пьезоэлементом. Предварительное натяжение ленты регулируется прогибом мембраны. Такая конструкция допускает измерения зависимости поверхностного натяжения твердого электрода от его потенциала как в динамическом режиме колебаний потенциала, так и в квазистатическом режиме, когда потенциал линейно разворачивается во времени без наложения на него периодической составляющей.

2. Натянутая лента с подвешенным грузом (рис. 12.25, *б*). Верхний конец по-прежнему скреплен с мембраной. Нижний конец свободен, но к нему подвешен груз, например, в форме стеклянного шара с металлической сердцевинкой. В режиме переменного натяжения инерция груза препятствует смещению нижнего конца ленты. Этим достигается тот же эффект, что и при закреплении обоих концов — постоянство длины ленты, предотвращение ее разгрузки в результате деформации и наиболее полная передача силы переменного натяжения пьезоэлементу. Такое крепление ленты упрощает опыт, но повышает нижнюю границу доступного диапазона частот.

3. Нить проволоки. Применяется так же, как и лента.

4. Стержень, одним концом прикрепленный к мембране с пьезоэлементом, другим концом свободно погруженный в электролит. Форма стержня — длинная прямоугольная пластина либо полый цилиндр. К свободному концу стержня крепится груз (рис. 12.26). Жесткость относительно толстого стержня препятствует его продольной деформации в значительно большей степени, чем инерция груза. Поэтому роль груза здесь иная, чем в случае

ленты. Он участвует в колебаниях конца стержня, обусловленных колебаниями поверхностного натяжения. Сила его инерции передается через жесткий стержень пьезоэлементу и раскачивает систему, состоящую из груза, электрода и пьезоэлемента. Собственная частота этой системы зависит от эффективной массы груза: его собственной массы в сочетании с его присоединенной массой в жидкости (§ 14.6). При этом в условиях измерения этанса благодаря малым амплитудам смещения электролит ведет себя как невязкая жидкость. Если стержень массивен, он сам выполняет роль груза.

На рис. 12.27 показана одна из конструкций измерительного блока с электродом в виде натянутой ленты фольги.

Электроды 1 и 2 соединены с клеммами 3 и 4, впрессованными в тефлоновый фланец 5. Он надевается на кювету 6, в которой во время измерений находится электролит. Основной электрод 1, на границе которого с электролитом должно быть измерено поверхностное натяжение, изготовлен из проволоки либо из ленты металлической фольги. Один конец его закреплен в съемном упоре 7. Другой конец его крепится к стержню 8 из диэлектрика. Последний расположен в корпусе, состоящем из стакана 10 и цилиндра 11. На стакан надета тефлоновая оболочка 12. Обкладки пьезоэлемента соединены с контактными лепестками 13. Канал 14, высверленный в основании цилиндра, а также канавка на внешней поверхности втулки 15 и колпачок 16 с отверстием служат для вывода проводов цепи пьезоэлемента.

Цилиндр, скользящий в обойме 17, соединен пружиной 18 с подвижной шайбой 19. Шайба снабжена опорными штырьками 20. При вертикальном перемещении шайбы штырек скользит вдоль паза 21, выточенного в обойме 17. Расположение штырька в одном из поперечных гнезд паза обеспечивает три разных уровня подъема шайбы и соответственно три разных предварительных натяжения электрода.

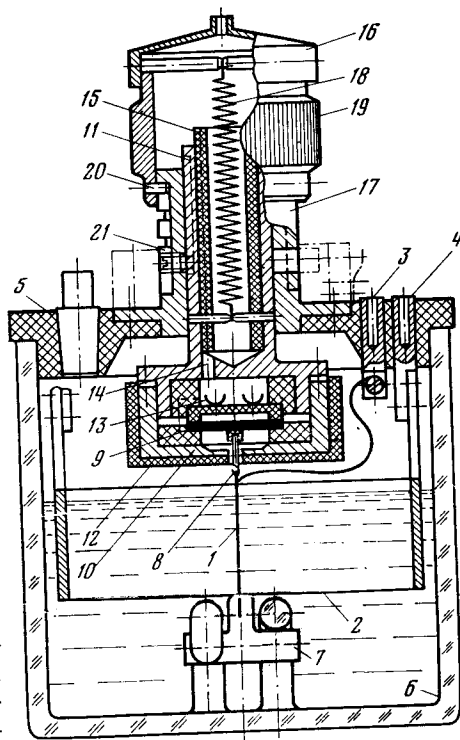


Рис. 12.27. Измерительный блок с электродом в виде натянутой ленты фольги

§ 12.10. МЕЖФАЗНАЯ ГРАНИЦА ВНУТРИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Рассмотрим пластину, составленную из двух проводящих фаз с плоской поверхностью раздела, параллельной граням пластины (рис. 12.28, а). Возможны два случая: 1) поверхность раздела совпадает с нейтральной плоскостью изгиба пластины; 2) такого совпадения нет. В первом случае переменное натяжение поверхности раздела вызывает только удлинение пластины. Во втором случае к удлинению добавляется изгиб.

Периодическое изменение скачка потенциала на границе фаз приводит пластину в колебания. Если в пластине нет других межфазных границ, состояние которых менялось бы при прохождении переменного тока, то

колебания пластины передают информацию о состоянии только одной — исследуемой — поверхности. Моделью такой системы служит пластина полупроводника с p — n -переходом внутри пластины вблизи одной из ее граней. Для наложения разности потенциалов на p — n -переход обе грани пластины покрываются тонким слоем металла, образующего с полупроводником омические контакты. Падение потенциала на них практически отсутствует. Поэтому единственной границей, на которой ток меняет плотность заряда, является p — n -переход.

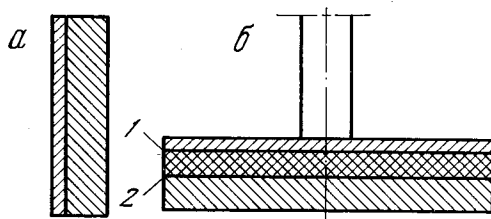


Рис. 12.28. Образцы с межфазной границей внутри твердого тела

а — двухслойный образец;
б — многослойный образец с закреплением в центре;
1 — поверхность основного электрода;
2 — поверхность вспомогательного электрода

Переменное напряжение на контактах приводит к колебаниям тангенциального натяжения p — n -перехода и, как следствие, к колебаниям изгиба пластины. Осциллограммы амплитуды натяжения как функции постоянного смещения, приложенного к переходу, показаны на рис. П.2.1. Они получены в опытах с полированной монокристаллической пластиной кремния 5×15 мм толщиной 350 мкм (p -тип, 2 ом·см), переход — на одной стороне пластины (диффузия фосфора), глубина залегания перехода 7 мкм, омические контакты на обеих сторонах пластины — алюминий, напыленный слоем 5 мкм. При отрицательном смещении φ_m (переход заперт, правая часть осциллограмм) регистрируется натяжение перехода. При положительном смещении (переход открыт) регистрируются внутренние напряжения, обусловленные выделением тепла на переходе. Области положительного и отрицательного смещений разделены на осциллограммах минимумом [101—103].

Во многих случаях, однако, исследуемая система содержит две физически равноценные межфазные границы, которые не могут быть вынесены за пределы образца. Сюда относится случай границы твердый электрод—твердый электролит. Чтобы задать на ней перепад потенциала, необходим

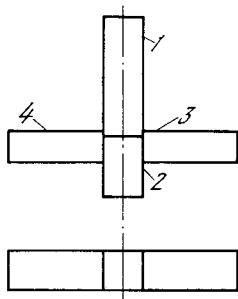


Рис. 12.29. Образец с баланси́ром

1 и 2 — исследуемые твердые фазы;
3 и 4 — плечи баланси́ра

второй, вспомогательный электрод. Средние потенциалы обоих электродов относительно электролита меняются противоположным образом. Поэтому состояния электродов различны, что влечет за собой различие в амплитудах их поверхностного натяжения при пропускании между ними переменного тока.

Чтобы исключить влияние поверхностного натяжения вспомогательного электрода, следует совместить его поверхность с нейтральной плоскостью

изгиба пластины, а саму пластину закрепить в центре так, чтобы ее удлинение не регистрировалось пьезоэлементом (рис. 12.28, б). Таким образом, вклад вспомогательного электрода в регистрируемый сигнал оказывается полностью устраненным. В этих условиях на частоте переменного тока измеряется только переменное поверхностное натяжение основного электрода, который расположен в плоскости, удаленной от нейтральной плоскости изгиба. Положение последней внутри образца легко регулировать, нанося на образец дополнительные слои.

Другой способ выделения переменного натяжения одной границы состоит в том, что образец выполняется в виде стержня с двумя границами, удаленными друг от друга по длине стержня. На уровне исследуемой границы к стержню прикрепляется балансир в виде диска либо в виде симметричных брусков. Свободные концы балансира раскачиваются при колебаниях поверхностного натяжения в образце и за счет возникающих при этом сил инерции создают переменную силу, направленную вдоль оси образца и пропорциональную амплитуде поверхностного натяжения (рис. 12.29).

§ 12.11. АВТОКОМПЕНСАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

При регистрации переменного поверхностного натяжения на границе твердого электрода с жидким электролитом побочные силы, воздействующие на электрод, обычно пренебрежимо малы и специальные меры по их исключению не нужны (глава 14). Если же объектом изучения являются сами побочные силы (например, нормальное давление на электрод при прохождении тока), то возникает необходимость исключить влияние поверхностного натяжения. В предыдущем параграфе влияние натяжения вспомогательной межфазной границы внутри твердого тела было исключено путем совмещения этой границы с нейтральной плоскостью изгиба, лежащей заведомо внутри пластины и в случае однородной пластины, совпадающей со средней плоскостью. Границу твердого тела с жидкостью невозможно ввести внутрь твердого тела. Однако вывести нейтральную плоскость изгиба наружу, на поверхность твердого тела, можно. Этому посвящен настоящий параграф.

Полная компенсация сил инерции, вызванных изменением натяжения внешней поверхности твердого электрода, достигается благодаря тому, что электрод выполнен в виде круглой пластины и снабжен ободом, асимметричным относительно нейтральной плоскости изгиба пластины, а центр пластины соединен с преобразователем (например, пьезоэлементом).

Обод выполнен в форме цилиндра с образующей, перпендикулярной граням пластины. Цилиндр составлен из продолжающих друг друга основного кольца, вспомогательного кольца и кольцевого слоя, разделенного на равные части надрезами по образующей цилиндра. Пластина служит поперечной перегородкой между основным и вспомогательным кольцами. Схема такого устройства показана на рис. 12.30. Измерительный электрод состоит из основного кольца 1 с изолирующим покрытием 2 на его внутренней поверхности, пластины в виде диска 3, вспомогательного кольца 4 и кольцевого слоя 5. Центр диска с помощью стержней 6 и 7 соединен с преобразователем 8, в качестве которого используется биморфный пьезоэлемент. Между стержнями 6 и 7 проходит мембрана 9, закрепленная на корпусе 10. Стержни прикреплены к мембране торцами. Снизу к диску подведен цилиндрический сосуд 11 со вспомогательным электродом 12. Сосуд заполнен электролитом 13, мениск которого обеспечивает контакт электролита с нижней гранью диска. Электрод 1—5, заземленный через стержень 6, и вспомогательный электрод 12 подключены к противоположным полюсам выхода генератора переменного тока 14. Обкладки преобразователя 8 под-

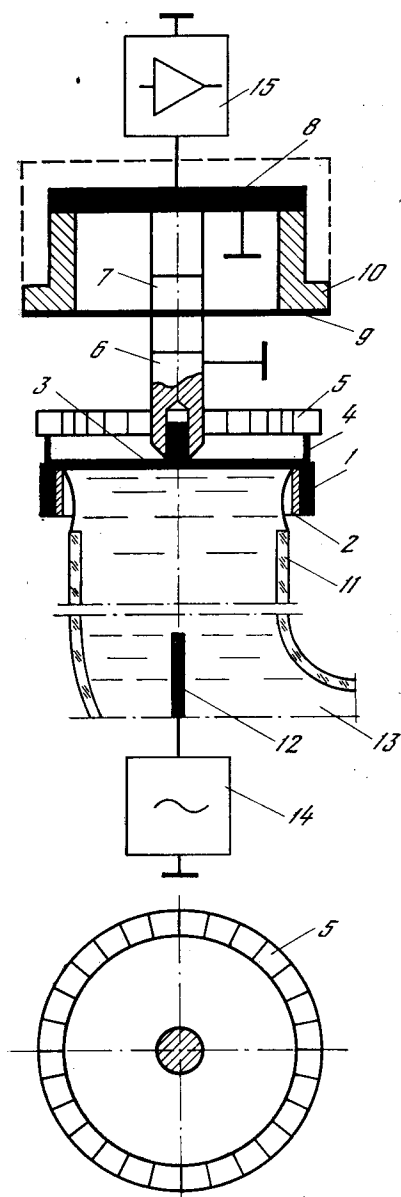


Рис. 12.30. Устройство для компенсации переменного поверхностного натяжения, содержащее электрод с цилиндрическим ободом

где

$$A = \frac{1 - \nu_0}{Y_0} (a_1^2 D_1 - a_2^2 D_2); \quad B = 2 \frac{1 - \nu_0}{Y_0} a_2^3 D_2 \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1};$$

$$a_k = \frac{1}{r} [3(1 - \nu_k^2)(r/h_k)^2]^{1/4}, \quad k = 1, 2;$$

$$D_k = \frac{Y_k h_k^3}{12(1 - \nu_k^2)};$$

$$m = e^{\psi}, \quad \psi = \frac{1}{2}\pi + 2n\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots;$$

ключены ко входу избирательного усилителя 15. Изолирующее покрытие 2 может быть выполнено, например, в виде тонкостенного тефлонового цилиндра. Стержень 6 может быть заменен полым цилиндром с разрезами по образующей.

При прохождении переменного тока через границу между диском и электролитом на диск действует в общем случае сумма двух сил — переменное нормальное давление и переменное поверхностное натяжение. При увеличении натяжения уменьшается диаметр окружности, по которой сопрягаются диск 3 и цилиндрическое кольцо 1. Деформируясь, кольцо стремится выгнуть диск вниз, тогда как поверхностное натяжение стремится выгнуть диск вверх. Регулируя относительные размеры кольца и диска, можно получить прогиб диска любого знака и, в частности, равным нулю.

Нулевой прогиб диска обеспечивает равенство нулю равнодействующей сил инерции, возникающих в самом диске. Однако остаются нескомпенсированными небольшие силы, обусловленные изменением высоты кольца 1 за счет изменения его диаметра. Для компенсации этих сил введены вспомогательное кольцо 4 и кольцевой слой 5. Благодаря деформации кольца 4 общий центр масс этого кольца и кольцевого слоя смещается в направлении, противоположном смещению центра масс кольца 1. Таким образом, и эти силы могут быть полностью уравновешены.

Ниже приведены соотношения для выбора оптимальных размеров электрода. Их вывод, основанный на теории оболочек, дан в конце параграфа. Прогиб диска 3 обращается в нуль, если его толщина h_0 удовлетворяет следующему условию:

$$h_0 = 2r [-B + \sqrt{B^2 + A/r}], \quad (12.11.1)$$

r — средний радиус колец, являющийся одновременно и радиусом диска с точностью до толщины стенок колец. Индексы 0, 1, 2 относят помеченные ими величины к следующим деталям электрода: индекс 0 — к диску 3; индекс 1 — к цилиндрическому кольцу 1; индекс 2 — к цилиндрическому кольцу 4. Индексами помечены: Y — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона; h — толщина стенки цилиндрического кольца. При этом высота кольца должна составить

$$H_k = \psi/a_k. \quad (12.11.2)$$

Здесь было принято, что слой изоляции 2 настолько тонок и обладает настолько незначительным модулем упругости (например, тефлон), что его жесткостью можно пренебречь.

Высота кольцевой области 5 определяется по формуле:

$$H_3 = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\pi}{2} + 2\pi - \frac{1}{2} \frac{m^2 + 1}{m^2 - 1} \right) \frac{a_2}{h_3} \left(\rho_1 \nu_1 \frac{h_1}{a_1^2} - \rho_2 \nu_2 \frac{h_2}{a_2^2} \right) \frac{1}{\rho_3 \nu_2}, \quad (12.11.3)$$

где h_3 — толщина стенки кольцевой области 5; θ — доля объема этой области, заполненная веществом электрода; $\theta = 1 - (ws/2\pi r)$; w — число надрезов; s — ширина зазора, образовавшегося при надрезе.

В качестве примера найдем толщину h_0 диска 3, высоты H_1 , H_2 и H_3 деталей 1, 4 и 5 для следующих параметров электрода, которые могут быть приняты произвольно (и соответствуют рис. 12.30): $r = 0,5$ см; $h_1 = 0,5$ мм; $h_2 = 0,2$ мм; $h_3 = 1,0$ мм; $s = 0,3$ мм; $w = 28$. Материал электрода — медь ($\nu_0 = \nu_1 = \nu_2 = 0,35$; $Y_0 = Y_1 = Y_2$). Производим расчеты, пользуясь приведенными формулами. Определяем $a_1 = 8,1$ см⁻¹, $a_2 = 12,8$ см⁻¹. Принимаем $n = 0$. Тогда $\psi = \pi/2$ и $m = \exp \psi = 4,811$. Находим высоты $H_1 = 1,94$ мм, $H_2 = 1,23$ мм. Вычисляем $A = 4,22 \cdot 10^{-4}$ см, $B = 1,90 \cdot 10^{-3}$, $h_0 = 0,27$ мм. Для кольцевой области 5 находим $\theta = 0,73$ и $H_3 = 1,1$ мм.

В другом варианте цилиндрического обода разрезы цилиндра вдоль образующей выполнены в поясе цилиндра, примыкающем к диску 3 снизу и не доходящем до нижнего края цилиндра. Благодаря этому в указанном поясе цилиндра остаются деформации изгиба и сдвига в радиальном направлении, а деформаций удлинения в направлении оси цилиндра нет. Такие разрезы, однако, уменьшают жесткость цилиндра и требуют увеличения его размеров.

Вместо цилиндрического обода может быть применен обод в виде плоской кольцевой пластины (рис. 12.31). Это позволяет при относительной простоте конструкции электрода снизить влияние деформаций, направленных вдоль вертикальной оси, за счет уменьшения размера обода в этом направлении (при одной и той же толщине диска толщина кольцевой пластины значительно меньше высоты цилиндра). Однако увеличение радиальных размеров электрода снижает его собственную частоту и соответственно суживает по сравнению с электродом в виде цилиндра диапазон частот, доступный для измерений.

Для обода в виде кольцевой пластины отсутствие изгиба диска обеспечивается следующим условием, накладываемым на толщину диска h_0 и толщину кольцевой пластины h_1 :

$$\frac{h_1}{h_0} = \left\{ \frac{Y_0}{Y_1} \frac{1 - \nu_1 + (R^2/r^2)(1 + \nu_1)}{[(R^2/r^2) - 1](1 - \nu_0)} \right\}^{1/2}, \quad (12.11.4)$$

где Y и ν — модуль упругости и коэффициент Пуассона для диска 3 (индекс 0) и кольцевой пластины 1 (индекс 1); R — внешний диаметр кольцевой пластины; r — ее внутренний диаметр, равный диаметру диска с точностью до ширины области, по которой диск перекрывается с кольцевой пластиной (эта ширина близка к толщине диска).

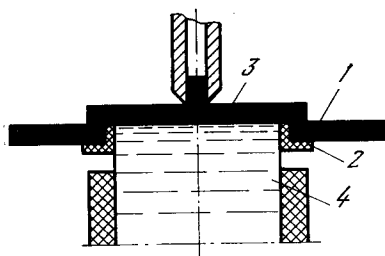


Рис. 12.31. Электрод с ободом в виде Кольцевой пластины

1 — кольцевая пластина; 2 — изолирующее покрытие; 3 — диск; 4 — электролит

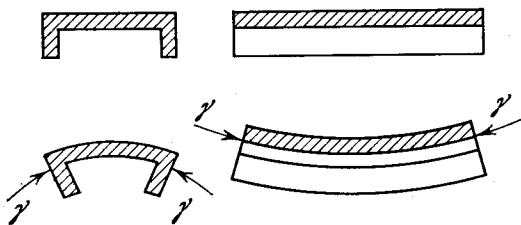


Рис. 12.32. Прямоугольный электрод с отогнутыми краями

Например, если диск и кольцевая пластина выполнены из кадмия ($\nu = 0,29$) и $b = 2a$, то из приведенной формулы следует $h_1/h_0 = 1,60$, и при толщине диска $h_0 = 0,50$ мм толщина кольцевой пластины должна быть $h_1 = 0,80$ мм. На практике обод следует изготовить с припуском по одному из размеров с тем, чтобы, постепенно уменьшая этот размер, произвести точную компенсацию переменного поверхностного натяжения путем измерений с калибровочным электролитом. Плавное уменьшение толщины обода либо толщины диска достигается электрорастворением либо химическим растворением этих деталей.

В качестве калибровочного выбирается такой электролит, в котором исследуемый металл является поляризуемым электродом в определенной области потенциалов (например, $0,1$ N NaF для Cd). Амплитуда поверхностного натяжения сильно зависит от потенциала электрода, проходя при определенном потенциале через нуль (нуль эстанса). Поэтому критерием полной компенсации поверхностного натяжения является независимость регистрируемых колебаний электрода от потенциала. При неполной компенсации критерием наличия переменного давления (или сил другой природы) является сдвиг нуля эстанса от его нормального положения.

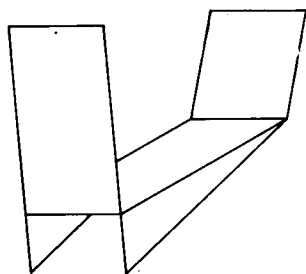


Рис. 12.33. L-образный электрод с переменной высотой ребер для плавной настройки на компенсацию

Еще одна конструкция электрода для автокомпенсации показана на рис. 12.32. Электрод представляет собой прямоугольную пластину, два края которой отогнуты в сторону рабочей грани. Эти края образуют ребра жесткости, направленные по длине пластины. Пусть b и h — ширина и толщина пластины, H — высота ребра. Нейтральная плоскость продольного изгиба совпадает с рабочей гранью пластины, если $H = H_0 = (bh^2/2)^{1/2}$. Например, $H_0 = 0,7$ мм при $b = 4$ мм и $h = 0,4$ мм. По мере роста H продольный прогиб пластины меняет знак (вблизи $H = H_0$), тогда как знак поперечного прогиба остается прежним (рис. 12.32). Благодаря этому при центральном закреплении пластины легко экспериментально найти такое $H > H_0$ (либо толщину ребра), при котором силы инерции от продольного

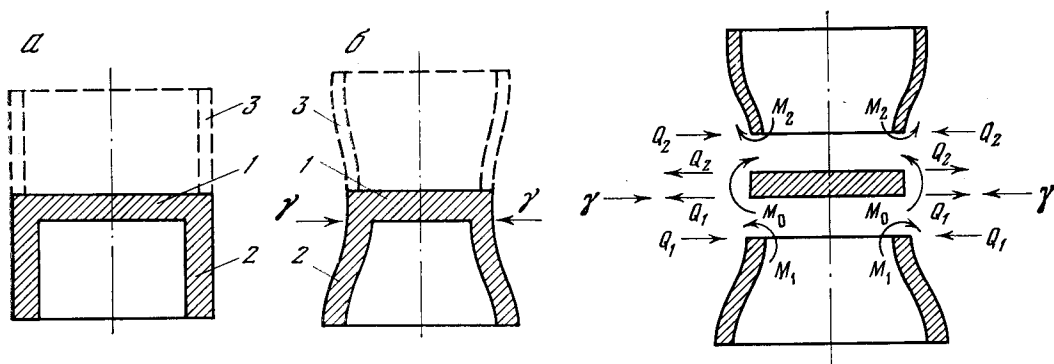


Рис. 12.34. Электрод с цилиндрическим ободом до (а) и после (б) увеличения поверхностного натяжения нижней грани диска

1 — диск; 2 — основное кольцо; 3 — вспомогательное кольцо; сверху показана деформация электрода без обода

Рис. 12.35. Вызванные поверхностным натяжением силы и моменты в деталях электрода

и поперечного прогибов уравновешивают друг друга. В данной конструкции в отличие от предыдущих рабочая грань совершает поперечные колебания, в результате чего механические свойства электролита оказывают некоторое влияние на оптимальную величину H .

У электрода с переменной высотой ребер (рис. 12.33) компенсацию можно осуществить в процессе опыта, перемещая мениск электролита вдоль электрода. Точность такой плавной настройки тем выше, чем равномернее распределен ток по площади рабочего участка.

Перейдем к выводу формул (12.11.1) — (12.11.4). Деформация электрода, состоящего из диска и цилиндрического обода, схематически показана на рис. 12.34. На рис. 12.35 деформированный электрод расчленен на диск и два цилиндрических кольца. Их действие друг на друга заменено поперечными силами Q_1 , Q_2 и изгибающими моментами M_0 , M_1 , M_2 , распределенными по периметру электрода. Диск не изгибается, если момент действующих на него сил γ , Q_1 , Q_2 уравновешен моментом $M_0 = M_1 - M_2$, возникающим в результате изгиба цилиндров, т. е.

$$M_1 - M_2 = \frac{1}{2} h_0 (\gamma - Q_1 + Q_2), \quad (12.11.5)$$

где h_0 — толщина диска. Уменьшение w_0 радиуса диска r под действием сжимающей силы $\gamma - Q_1 - Q_2$ составляет

$$w_0 = \frac{r}{h_0} \frac{1 - \nu_0}{Y_0} (\gamma - Q_1 - Q_2). \quad (12.11.6)$$

Одновременно w_0 является прогибом цилиндров на их краях, сопрягающихся с диском. Исключая $\gamma - Q_1$ из уравнений (12.11.5) и (12.11.6), приходим к квадратному уравнению относительно h_0

$$h_0^2 + 2r \frac{1 - \nu_0}{Y_0} \frac{Q_2}{w_0} h_0 - 2r \frac{1 - \nu_0}{Y_0} \frac{M_1 - M_2}{w_0} = 0. \quad (12.11.7)$$

Прежде чем определить h_0 , найдем M_1 , M_2 и Q_2 как функции w_0 . Это можно сделать для каждого цилиндра в отдельности. Рассмотрим один цилиндр. Индексы у M и Q опустим. Направим ось x по оси цилиндра. За начало отсчета примем точку пересечения оси с ближайшей к цилиндру гранью диска. Считая, что толщина стенки цилиндра намного меньше его радиуса, используем моментную теорию оболочек.

Рассматриваемая цилиндрическая оболочка нагружена только по краю. Поэтому ее прогиб w удовлетворяет однородному дифференциальному уравнению

$$\frac{d^4 w}{dx^4} + 4a^4 w = 0, \quad (12.11.8)$$

где

$$a = \left[\frac{3(1-\nu^2)}{r^2 h^2} \right]^{1/4}; \quad (12.11.9)$$

h — толщина стенки; ν — коэффициент Пуассона; $1/a$ — характеристическая длина. При любом x

$$M(x) = -D \frac{d^2 w}{dx^2}, \quad Q(x) = -D \frac{d^3 w}{dx^3}, \quad (12.11.10)$$

где

$$D = \frac{Y h^3}{12(1-\nu^2)} \quad (12.11.11)$$

— цилиндрическая жесткость. Подстановка $w = C e^{kx}$ (где C и k — постоянные) в уравнение (12.11.8) приводит к характеристическому уравнению $k^4 + 4a^4 = 0$. По его корням находим общее решение уравнения (12.11.8):

$$w = C_1 e^{(1+i)ax} + C_2 e^{(1-i)ax} + C_3 e^{(-1+i)ax} + C_4 e^{(-1-i)ax}. \quad (12.11.12)$$

Постоянные C_1, C_2, C_3, C_4 должны быть найдены из граничных условий

$$w = w_0, \quad dw/dx = 0 \quad \text{при } x = 0 \quad (12.11.13)$$

(заданы смещение и наклон оболочки),

$$d^2 w/dx^2 = 0, \quad d^3 w/dx^3 = 0 \quad \text{при } x = H \quad (12.11.14)$$

(противоположный конец оболочки свободен от момента и поперечной силы). Проведем вычисления для дискретных значений высоты H :

$$H = (1/2\pi + 2n\pi)/a, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (12.11.15)$$

Подстановка (12.11.12) в (12.11.13) и (12.11.14) дает систему из четырех уравнений. Ее решение:

$$\begin{cases} C_1 = \frac{1+i}{2} \frac{1}{1+m^2} w_0, & C_2 = \frac{1-i}{2} \frac{1}{1+m^2} w_0, \\ C_3 = \frac{1+i}{2} \frac{m^2}{1+m^2} w_0, & C_4 = \frac{1-i}{2} \frac{m^2}{1+m^2} w_0, \end{cases} \quad (12.11.16)$$

где

$$m = \exp\left(\frac{\pi}{2} + 2n\pi\right). \quad (12.11.17)$$

Отсюда и из (12.11.12) находим

$$w(x) = \frac{w_0}{2(1+m^2)} \{ (1+i)e^{(1+i)ax} + (1-i)e^{(1-i)ax} + m^2 [(1+i)e^{(-1+i)ax} + (1-i)e^{(-1-i)ax}] \}. \quad (12.11.18)$$

Дифференцируя w и полагая в формулах (12.11.10) $x = 0$, приходим к искомым значениям M и Q :

$$M(0) = 2a^2 D w_0, \quad Q(0) = 4a^3 D \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} w_0. \quad (12.11.19)$$

Эти формулы справедливы для обоих цилиндров. Восстанавливая индексы 1 и 2, подставим значения (12.11.19) в уравнение (12.11.7):

$$h_0^2 + 8r \frac{1-\nu_0}{Y_0} \frac{m^2-1}{m^2+1} a_2^3 D_2 h_0 - 4r \frac{1-\nu_0}{Y_0} (a_1^3 D_1 - a_2^3 D_2) = 0. \quad (12.11.20)$$

Отсюда непосредственно следует формула (12.11.4). Если обод содержит только одно кольцо (основное), то $D_2 = 0$ и формула (12.11.4) дает $h_0 = 2\sqrt{rA}$. Если же два кольца одинаковы, то компенсация при конечном h_0 невозможна, и формула (12.11.4) дает $h_0 = 0$.

Выведем формулу (12.11.3). Найдем равнодействующую F сил инерции вдоль оси цилиндрической оболочки при ее периодической деформации с амплитудой $w(x)$, которая определена выражением (12.11.18). Проведем вначале расчет для одной цилиндрической оболочки, опуская индексы 1 и 2. Относительная деформация вдоль оси x составляет

$$\eta(x) = -\nu \frac{w(x)}{r}, \quad (12.11.21)$$

а линейная продольная деформация —

$$u(x) = \int_0^x \eta(x) dx = -\frac{\nu}{r} \int_0^x w(x) dx. \quad (12.11.22)$$

Сила инерции от кольцевого слоя высотой dx равна

$$dF = \omega^2 (\rho 2\pi r h dx) u(x), \quad (12.11.23)$$

откуда

$$F = -2\pi\omega^2\rho\nu h \int_0^H \int_0^x w(y) dy dx. \quad (12.11.24)$$

Интегрируя (12.11.18) при условии (12.11.15), находим

$$F = -2\pi\omega^2\rho\nu h \frac{w_0}{a^2} \left[\frac{m^2-1}{m^2+1} \left(\frac{\pi}{2} + 2n\pi \right) - \frac{1}{2} \right]. \quad (12.11.25)$$

Разность сил инерции от двух цилиндрических оболочек составляет

$$F_2 - F_1 = 2\pi\omega^2 w_0 \left[\frac{m^2-1}{m^2+1} \left(\frac{\pi}{2} + 2n\pi \right) - \frac{1}{2} \right] \left(\rho_1 \nu_1 \frac{h_1}{a_1^2} - \rho_2 \nu_2 \frac{h_2}{a_2^2} \right). \quad (12.11.26)$$

Эту силу должна уравновешивать сила инерции от кольцевого слоя зубьев

$$F_3 = \omega^2 \lambda (2\pi r \theta H_3 h_3 \rho_3), \quad (12.11.27)$$

где λ — смещение края цилиндрической оболочки под слоем зубьев вдоль оси x . Из (12.11.18)

$$\lambda = \frac{\nu}{r} \int_0^H w dx = \frac{\nu}{r} \frac{w_0}{a} \frac{m^2-1}{m^2+1}, \quad (12.11.28)$$

где все величины относятся к оболочке с индексом 2. Восстанавливая этот индекс, находим из (12.11.27):

$$F_3 = 2\pi\omega^2 w_0 \frac{m^2-1}{m^2+1} \frac{\rho_3 \nu_2}{a_2} \theta H_3 h_3. \quad (12.11.29)$$

Равенство $F_2 - F_1 = F_3$ приводит к формуле (12.11.3).

Выведем формулу (12.11.4) для электрода с ободом в виде кольцевой пластины (рис. 12.31). Сила поверхностного натяжения электрода γ приложена

к окружности, по которой сопрягаются диск и обод. Часть этой силы, γ_0 , уравнивается внутренними напряжениями в диске электрода, а оставшая часть, γ_1 , — внутренними напряжениями в ободе:

$$\gamma_0 + \gamma_1 = \gamma. \quad (12.11.30)$$

Диск и обод не изгибаются только в том случае, если моменты, созданные в диске силой γ_0 и в ободе силой γ_1 , одинаковы по величине:

$$M_0 = \frac{1}{2} \gamma_0 h_0, \quad M_1 = \frac{1}{2} \gamma_1 h_1, \quad \gamma_0 h_0 = \gamma_1 h_1. \quad (12.11.31)$$

Здесь h_0 и h_1 — толщины диска и обода. Внешний радиус диска r совпадает с внутренним радиусом обода. Пусть R — внешний радиус обода. Пользуясь формулами теории упругости [226], найдем радиальные перемещения диска и обода на окружности их сопряжения так, как если бы они были отделены друг от друга. Перемещение диска силой γ_0 :

$$u_0 = \frac{\gamma_0}{h_0} \frac{r}{Y_0} (1 - \nu_0). \quad (12.11.32)$$

Перемещение обода силой γ_1 :

$$u_1 = \frac{\gamma_1}{h_1} \frac{r}{Y_1 (R^2/r^2 - 1)} \left[1 - \nu_1 + \frac{R^2}{r^2} (1 + \nu_1) \right]. \quad (12.11.33)$$

Из равенства этих перемещений ($u_0 = u_1$) следует связь между γ_0 и γ_1 :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_0} = \frac{h_1}{h_0} \frac{Y_1}{Y_0} \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \frac{1 - \nu_0}{1 - \nu_1 + (R^2/r^2) (1 + \nu_1)}. \quad (12.11.34)$$

Деление этого равенства на последнее из равенств (12.11.31) приводит к искомой формуле (12.11.4) для отношения h_1/h_0 .

Изложенные выше результаты обеспечивают автокомпенсацию поверхностного натяжения. Иную задачу представляет собой автокомпенсация теплового натяжения, за исключением случая достаточно высокой частоты. В общем случае тепловое натяжение и создаваемый им момент различаются по фазе из-за проникания тепла в глубь электрода. При этом поверхностное и тепловое натяжения не компенсируются одновременно.

§ 12.12. ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ВАКУУМЕ И ГАЗЕ

Описываемый ниже прибор позволяет зарегистрировать зависимость поверхностного натяжения твердого тела в вакууме либо газе от заряда поверхности и изолировать побочные электростатические силы, действующие на этот заряд. Его схема показана на рис. 12.36. Диски 1 и 2 из исследуемого вещества насажены на пирамидальный конец диэлектрического стержня 3. Пьезоэлемент 4, например биморфный, прикреплен к торцу диэлектрического стержня. Стержни 3 и 5 прикреплены торцами к двум сторонам металлической мембраны 6 так, что оба стержня продолжают друг друга и образуют одну составную ось. Мембрана заключена между корпусом 7 основного отделения, в котором расположен образец исследуемого вещества в виде дисков 1 и 2, и корпусом 8 вспомогательного отделения, в котором расположен пьезоэлемент (корпуса 7 и 8 показаны схематически). Диски 1 и 2 подключены к вторичной обмотке трансформатора 9, первичная обмотка которого соединена с выходом генератора переменного напряжения 10. Обкладки пьезоэлемента 4 подключены ко входу избирательного усилителя 11.

Прибор работает следующим образом. Синусоидальное напряжение с нулевым средним значением поступает на диски 1 и 2 через трансформатор 9 от генератора 10. Переменная разность потенциалов между дисками приводит

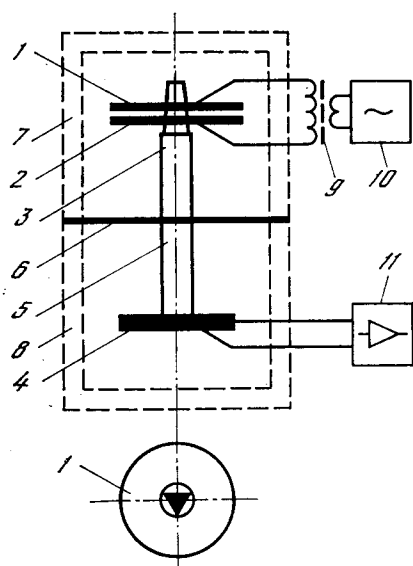


Рис. 12.36. Прибор для регистрации переменного поверхностного натяжения электропроводного твердого тела в газе и вакууме

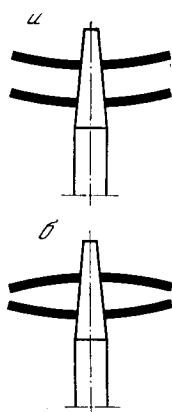


Рис. 12.37. Формы колебаний дисков при изменении поверхностного натяжения (а) и электростатического притяжения (б)

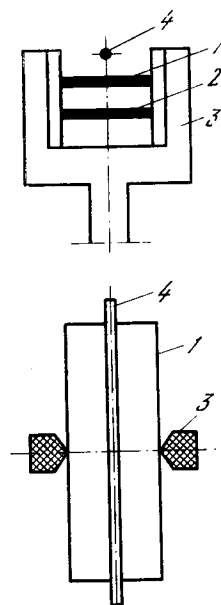


Рис. 12.38. Образец в виде пары прямоугольных пластин

к периодическому изменению плотности заряда на поверхностях дисков, обращенных внутрь зазора между дисками, и к изменению натяжения этих поверхностей (§ 4.13). Частота колебаний поверхностного натяжения равна частоте переменного напряжения. Фазы поверхностного натяжения дисков противоположны: увеличение его на одном диске происходит одновременно с уменьшением на другом. При этом диски совершают изгибные колебания, совпадающие по фазе, т. е. равноудаленные от центра точки обоих дисков одновременно смещаются в одном направлении (рис. 12.37, а). Колебания каждого диска (рис. 12.36) создают силу инерции, направленную вдоль стержней 3 и 5. Благодаря синфазности колебаний дисков их силы инерции складываются и приводят в колебания всю систему деталей 1—6. Амплитуда напряжения на выходе усилителя 11 пропорциональна амплитуде поверхностного натяжения образца. При исследовании адсорбции газа они одинаково зависят от парциального давления. Начало и конец адсорбции могут быть установлены таким путем без использования коэффициента пропорциональности между этими амплитудами. При необходимости этот коэффициент может быть найден путем моделирования (§ 10.11).

Описанный прибор позволяет измерить амплитуду $\Delta\gamma$ поверхностного натяжения γ проводящего твердого тела в вакууме и газе при известной амплитуде Δq плотности заданной q на поверхности твердого тела. Деление малых амплитуд $\Delta\gamma$ на Δq дает производную $\partial\gamma/\partial q$, которая термодинамически равна производной $\partial\phi_0/d\theta$ (где ϕ_0 — работа выхода электрона из твердого тела, θ — относительное изменение площади поверхности при упругой деформации).

Силы электростатического взаимодействия между дисками не искажают результатов регистрации благодаря двум независимым и усиливающим друг

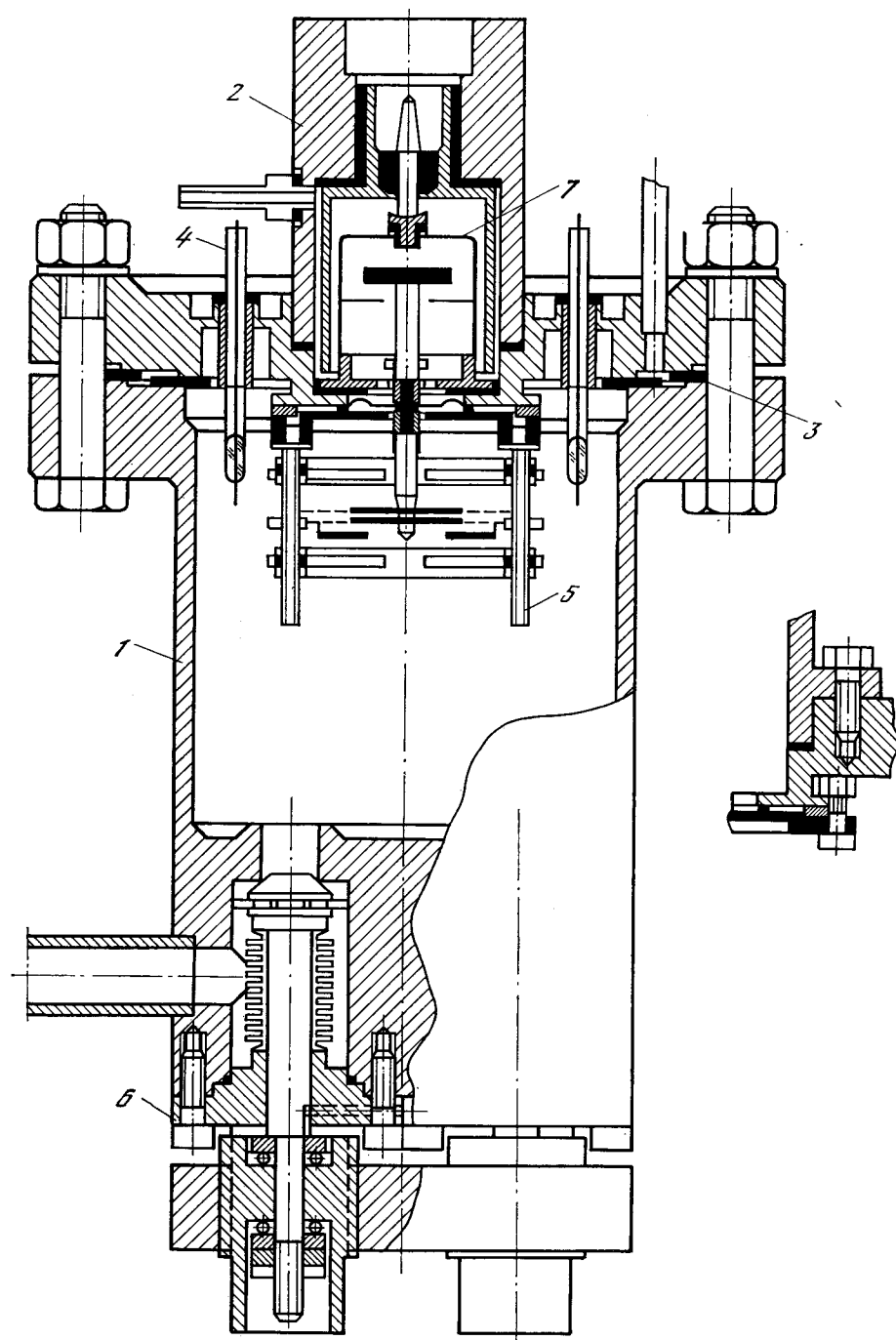


Рис. 12.39. Камера для регистрации переменного поверхностного натяжения твердого тела в газе и вакууме

1 — корпус отделения образца; 2 — корпус отделения пьезоэлемента; 3 — уплотнение; 4 — электрический ввод; 5 — стойка для крепления вспомогательных электродов; 6 — вентиль; 7 — прижимной контакт

друга факторам: 1) эти силы взаимно уравниваются в системе двух дисков, центры которых скреплены между собой; вызванные этими силами изгибные колебания дисков происходят в противофазе, поскольку, притягиваясь, диски изгибаются навстречу друг другу (рис. 12.37, б), — в отличие от синфазных колебаний, вызванных изменением γ ; 2) эти силы меняются с частотой, вдвое большей частоты γ ; разноименно заряженные диски притягиваются независимо от полярности напряжения между ними, т. е. два раза за период напряжения; то же относится и к тангенциальным составляющим электростатических сил.

Степень компенсации этих сил может быть легко проверена путем изменения частоты генератора 10 до величины, вдвое меньшей частоты усилителя 11. Деление сигнала, регистрируемого при этом усилителем, на добротность усилительного тракта (обычно порядка 100) дает погрешность, вносимую электростатическими силами. Вместе с тем этот сигнал не зависит от состояния поверхности образца и может быть поэтому использован в качестве эталона для проверки стабильности коэффициента усиления. Измерения проводятся на резонансной частоте системы 1—6, которая входит в усилительный тракт.

Параллельность дисков друг другу и необходимый зазор между ними при насадке на стержень 3 могут быть обеспечены с помощью прокладки, которая извлекается после насадки.

Давление газа в отделении образца целесообразно выбрать таким, чтобы ионизация газа и связанные с ней побочные эффекты были пренебрежимо малы. Этому условию удовлетворяют области давлений менее 10^{-3} мм рт. ст. (высокий и сверхвысокий вакуум) и более 100 мм рт. ст. (в частности, газ при атмосферном давлении).

Вместо двух дисков может быть использован образец в виде двух прямоугольных пластин 1 и 2, вставленных в держатель 3 (рис. 12.38). Эмиттером электронов при тепловом моделировании (§ 10.11) здесь служит проволока 4 протянутая вдоль пластины. Так как скорость нагрева поверхности при облучении ее электронами пропорциональна первой степени плотности тока эмиссии, то неравномерность распределения плотности тока по ширине пластины не влияет на результат моделирования при полном заданном токе (§ 11.10).

Диски 1 и 2 (рис. 12.36) могут быть предварительно разведены с целью обработки их поверхности ионной бомбардировкой. Пирамидальный конец стержня 3 допускает посадку дисков на этот стержень непосредственно в вакууме после указанной обработки. Это осуществимо с помощью несложного приспособления с сильфоном, который обеспечивает поступательное движение разведенных дисков в сторону стержня.

Измерение производной $d\varphi_0/d\vartheta$ в описанном приборе может быть совмещено с измерением φ_0 путем регистрации контактной разности потенциалов. Последняя пропорциональна переменной силе электростатического притяжения между одним из дисков и подведенным к нему вспомогательным электродом на частоте переменного напряжения (см. § 4.13).

Пример конкретного выполнения измерительного блока прибора (рис. 12.36) показан на рис. 12.39.

РЕЖИМЫ ИЗМЕРЕНИЙ ЭСТАНСА И РАДИОЭЛЕКТРОННЫЕ БЛОКИ ПРИБОРОВ

Радиоэлектронная часть прибора для измерения эстанса выполняет следующие функции: генерирование колебаний поверхностного натяжения (либо колебаний потенциала упруго деформируемого электрода); измерение параметров этих колебаний; задание определенного состояния межфазной границы путем наложения средней разности потенциалов фаз. Радиоэлектроника располагает многочисленными вариантами генераторов и усилителей, которые непрерывно совершенствуются на базе полупроводниковой микросхемотехники [232—235]. Разработаны также системы потенциостатирования [236—243]. Совокупность указанных элементов в приборе, функциональные связи между ними, а также конструкции отдельных элементов определяются режимами измерения эстанса.

§ 13.1. БЛОК-СХЕМА ПРИБОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭСТАНСА

Обобщенная блок-схема прибора, предусматривающая измерения эстанса в различных режимах, показана на рис. 13.1. На схеме выделены системы: 1) преобразования; 2) задания переменного тока; 3) задания потенциала; 4) избирательного усиления; 5) многоканальной регистрации; 6) электронно-лучевой трубки.

Система преобразования включает блок преобразования и измерительную ячейку с электродами. Основной электрод 1.1 скреплен с пьезоэлементом 1.2. Вспомогательный электрод 1.3 обеспечивает подвод периодического тока к основному электроду. Вспомогательный электрод 1.4 обеспечивает задание потенциала основного электрода. Электроды сравнения 1.5 и 1.6 используются для контроля соответственно среднего значения и периодической составляющей потенциала основного электрода. Применяется также дополнительный электрод для пропускания заданного постоянного тока через вспомогательный электрод 1.3 с целью уменьшения его сопротивления переменному току.

Система задания переменного тока используется в основных измерениях и при моделировании переменного поверхностного натяжения. Она содержит генераторы 2.1, 2.2, 2.3 с плавно регулируемыми частотами f_1 , f_2 , f_3 (от 10 гц до 1 Мгц), генератор 2.4 радиочастоты f_4 и генератор 2.5 для получения сигнала стабильной фиксированной частоты f_0 из звукового диапазона. Переменный ток с частотой до 1 Мгц усиливается в выходном каскаде 2.6, представляющем собой, например, эмиттерный повторитель с дополнительной симметрией. Отдельный выходной каскад 2.7 предназначен для усиления и фильтрации тока на радиочастоте.

Электронные ключи 2.8, 2.9, 2.10 используются для модуляции переменного тока. Смеситель 2.11 служит для генерирования тока с комбинационными частотами $f_0 \pm f_1$. Усилитель 2.12 подключен к нагрузочному сопротивлению (1 ом), соединяющему основной электрод с землей, и служит для измерения амплитуды и фазы заданного тока, проходящего через этот элект-

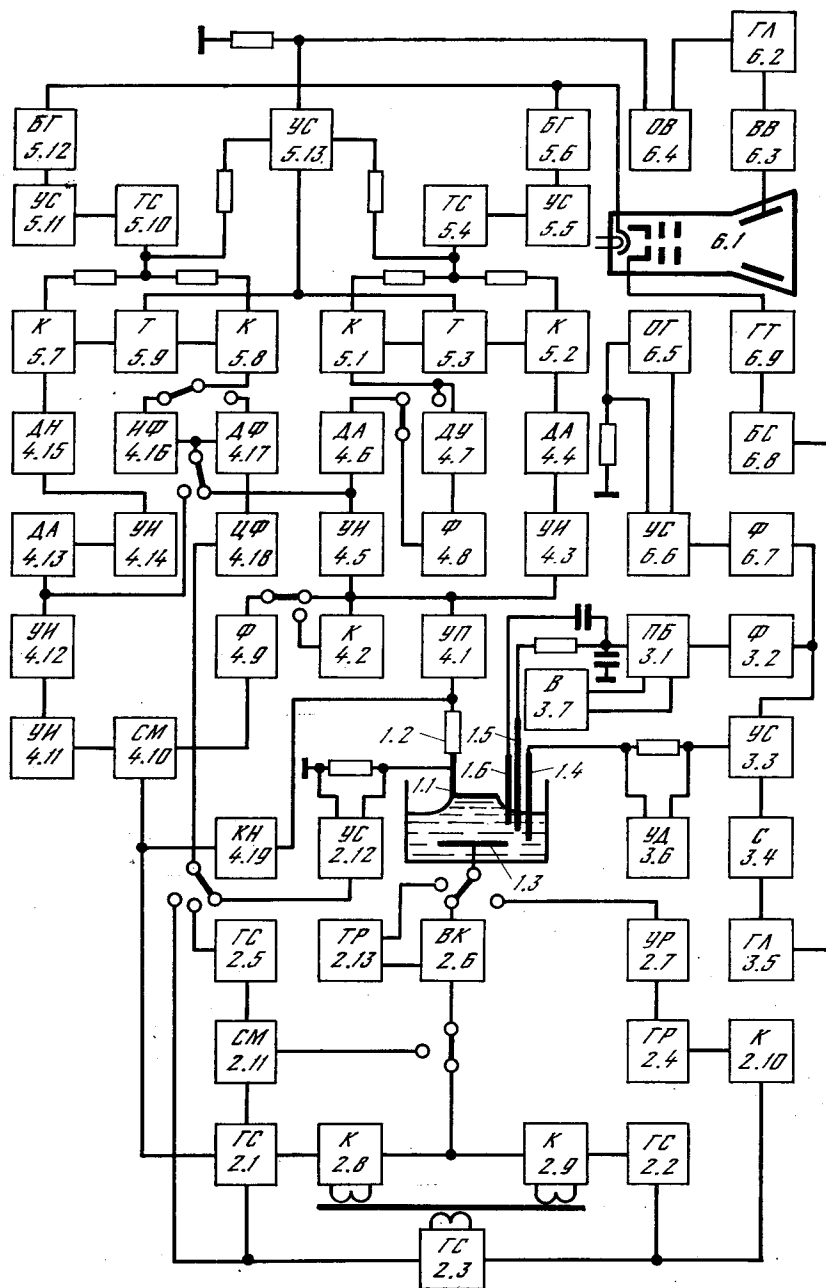


Рис. 13.1. Блок-схема прибора для измерения эстанса

род. Трансформатор 2.13 используется для повышения переменного напряжения, поступающего на образец при измерениях эстанса на границе твердого тела с газом или вакуумом и со слабо проводящими жидкостями.

В системе задания потенциала балансный повторитель 3.1 через фильтр низких частот 3.2 подключен к инвертирующему входу операционного усилителя 3.3. Неинвертирующий вход усилителя 3.3 соединен с выходом сумматора 3.4, на который поступают сигналы от генератора линейного напря-

жения 3.5 и (через переключатель) от генератора синусоидального напряжения 2.3. Выход усилителя 3.3 соединен со вспомогательным электродом 1.4 через нагрузочное сопротивление. Пропорциональное среднему току падение потенциала на этом сопротивлении поступает через фильтры на вход дифференциального усилителя 3.6, имеющего вспомогательное значение (для снятия кривых этанс—потенциал одновременно, если это необходимо, с кривыми ток—потенциал). К балансному повторителю 3.1 через сглаживающий фильтр подключен прибор 3.7, указывающий постоянную составляющую потенциала основного электрода 1.1 относительно электрода сравнения 1.5.

Для периодического отключения потенциостата на время импульсов переменного тока при измерениях этанса на границе электрода со слабо проводящей средой используются электронные ключи. Этим достигается равенство нулю среднего тока и, как следствие, исключение вклада электрострикции в регистрируемый сигнал на частоте переменного тока.

Электрод сравнения 1.5 входит в цепь отрицательной обратной связи, охватывающей усилитель 3.3. Поэтому напряжение, вырабатываемое усилителем и поступающее на электроды 1.4 и 1.1, автоматически поддерживается таким, чтобы потенциал электрода сравнения был равен потенциалу на выходе задающего генератора 3.5 с точностью до некоторой постоянной, которая может быть сделана равной нулю балансировкой усилителя. Этим обеспечивается линейное изменение среднего потенциала основного электрода 1.1 относительно электрода сравнения 1.5 со временем.

Система избирательного усиления содержит три независимых канала, подключаемых к выходу предварительного усилителя 4.1. Подключение совершается непосредственно либо через электронный ключ 4.2, управляемый генератором 2.3. Первый канал усиления содержит избирательный усилитель 4.3 и амплитудный детектор 4.4. Во втором канале после таких же блоков 4.5 и 4.6 расположен дифференцирующий усилитель 4.7 с фильтром 4.8 на входе. В третьем канале усиление производится в несколько этапов, с промежуточным преобразованием частоты. На входе этого канала установлен вспомогательный фильтр пропускания 4.9, настраиваемый на частоту $f_0 + f_1$, которая совпадает с резонансной частотой системы электрод—пьезоэлемент. Далее сигнал с этой частотой поступает на смеситель 4.10, который соединен с генератором 2.1, вырабатывающим напряжение с частотой f_1 . На выходе смесителя 4.10 сигнал содержит компоненту с частотой f_0 . Эта компонента выделяется и усиливается двумя последовательно соединенными избирательными усилителями 4.11 и 4.12 с фиксированной настройкой на частоту f_0 .

Через переключатель усилитель 4.12 соединен с амплитудным детектором 4.13. Отсюда сигнал поступает на вход избирательного усилителя 4.14, настроенного на частоту импульсной модуляции f_3 . Усиленный сигнал выпрямляется низкочастотным детектором 4.15, постоянная времени которого выбирается достаточно большой в соответствии с малым значением частоты f_3 (в данном случае — порядка 10—100 гц). Переключателями допускается регистрация сигнала непосредственно с выхода детектора 4.13.

Измеритель фазы 4.16 и фазочувствительный детектор 4.17 с помощью переключателя могут быть подсоединены к одному из каналов: к усилителю 4.5 либо к усилителю 4.12. При этом опорное напряжение на фазочувствительные блоки 4.16 и 4.17 поступает соответственно от генератора 2.1 с частотой f_1 либо от генератора 2.5 с частотой f_0 . Фаза опорного напряжения регулируется фазовращающей цепью 4.18. Для компенсации наводок служит блок 4.19, который обеспечивает плавную регулировку фазы и амплитуды напряжения, снимаемого с генератора 2.1. Одновременно этот генератор используется для пропускания переменного тока через основной электрод.

Система многоканальной регистрации содержит два тракта, каждый

из которых имеет два электронно-коммутируемых входа. Первый тракт состоит из электронных ключей 5.1 и 5.2, по очереди замыкаемых триггером 5.3, следящего триггера 5.4, усилителя 5.5 и блокинг-генератора 5.6. Второй тракт состоит из аналогичных блоков 5.7—5.12. Триггеры 5.3 и 5.9 запускаются при помощи усилителя 5.13 от импульсов обратного хода развертки луча по вертикали. На входы триггеров 5.4 и 5.10 от усилителя 5.13 поступает стандартное пилообразное напряжение, которое суммируется с медленно меняющимся напряжением полезного сигнала на выходе замкнутого ключа (например, 5.1). В момент, когда сумма стандартного и полезного сигналов становится больше порогового потенциала следящего триггера, последний изменяет свое состояние. Передний фронт импульса, вырабатываемого триггером, дифференцируется RC -цепью, усиливается и запускает блокинг-генератор, импульс которого подается на катод электронно-лучевой трубки. Это приводит к вспышке луча на экране трубки в тот момент, когда отклонение луча пропорционально напряжению полезного сигнала на входе соответствующего ключа. При этом на экране трубки могут быть одновременно записаны две-три осциллограммы и нулевая линия. Такая запись с помощью вертикальных строк аналогична воспроизведению изображения в телевидении с помощью горизонтальных строк.

Поочередное подключение источников измеряемых сигналов к одному тракту регистрации произведено с целью увеличить точность записи кривых в местах их пересечения. При подключении этих источников к двум независимым трактам одновременное срабатывание двух блокинг-генераторов (в случае пересечения или близости кривых) приводило бы к чрезмерному увеличению яркости луча. Взаимное влияние блокинг-генераторов является также причиной искажений кривых в местах их близости.

Система осциллографической записи состоит из электронно-лучевой трубки 6.1 с магнитным отклонением луча и длительным послесвечением, генератора развертки 6.2, высоковольтного выпрямителя 6.3, вертикально отклоняющей системы 6.4, горизонтально отклоняющей системы 6.5, усилителя тока 6.6 с цепью обратной связи и со сглаживающим фильтром 6.7 на входе, блока синхронизации 6.8, генератора тактовых импульсов 6.9.

Выбор трубки с магнитным отклонением обусловлен тем, что у такой трубки длина меньше, а линейность отклонения лучше, чем у трубки с электростатическим отклонением луча и тем же размером экрана. Большая индуктивность обмоток отклоняющих систем ограничивает диапазон частот, в котором может быть применена такая трубка. Это, однако, не существенно в рассматриваемом приборе, поскольку на экране регистрируются не сами колебания поверхностного натяжения, а их амплитуда и фаза, полученные путем детектирования.

В рассмотренном способе записи кривых линейность строчных импульсов тока не обязательна. Для пропорциональности между отклонением луча и измеряемым сигналом нужно лишь, чтобы форма этих импульсов тока совпадала с формой импульсов напряжения на входе триггера 5.4 либо 5.10. Поэтому допустимо последовательно с обмотками вертикально отклоняющей системы 6.4 подключить малое нагрузочное сопротивление. Хотя это сопротивление усиливает нелинейные искажения тока, оно обеспечивает подачу импульсов напряжения той же формы на вход усилителя 5.13.

Усилитель 6.6 через фильтры 6.7, 3.2 и повторитель 3.1 соединен с цепью электрода сравнения 1.5. С выхода этого усилителя в обмотки горизонтально отклоняющей системы 6.5 подается ток, пропорциональный потенциалу электрода сравнения относительно заземленного основного электрода с точностью до некоторой постоянной. При таком соединении каждому значению потенциала основного электрода относительно электрода сравнения соответствует определенная абсцисса на экране трубки. Благодаря этому кривая эстанс—

потенциал, полученная на экране разверткой потенциала, не сдвигается при изменении начального и конечного потенциалов развертки (пока, разумеется, состояние поверхности меняется с потенциалом обратимо).

Для вертикального отклонения вместо строчной развертки может быть использовано усиление тока, пропорциональное регистрируемому сигналу. При этом тракты с блокинг-генераторами (5.4—5.6) заменяются одним усилителем тока типа 6.6, который применен в системе горизонтального отклонения. С помощью электронного коммутатора вход этого усилителя поочередно соединяется с источниками различных регистрируемых сигналов. В этих условиях генератор 6.2 отключен от отклоняющих катушек и используется только для питания высоковольтного выпрямителя 6.3, снабжающего электроды трубки постоянным напряжением.

§ 13.2. РЕГИСТРАЦИЯ НА ДВУХ ЧАСТОТАХ ОДНОВРЕМЕННО И НА ЧАСТОТЕ ЧЕРЕДОВАНИЯ ЧАСТОТ

При описании режимов измерения эстанса ниже используются обозначения блок-схемы прибора, показанной на рис. 13.1.

Совмещение двух частот — регистрация на двух частотах. Синусоидальные напряжения двух генераторов 2.1 и 2.2 с частотами f_1 и f_2 подаются через регулируемые сопротивления на вход каскада 2.6. С выхода этого каскада на землю через вспомогательный и основной электроды 1.3 и 1.1 проходит сумма синусоидальных токов с указанными частотами, которые устанавливаются равными двум не кратным друг другу резонансным частотам системы электрод — пьезоэлемент. На эти же частоты настраиваются избирательные усилители 4.3 и 4.5. После предварительного усиления сложного сигнала, снятого с обкладок пьезоэлемента 1.2, этот сигнал с помощью указанных усилителей разделяется на компоненты с частотами f_1 и f_2 . Эти компоненты детектируются. Сигналы, пропорциональные их амплитудам, по очереди проходят тракт 5.4—5.6 и проектируются на экран трубки 6.1 в виде двух точек, расположенных на одной вертикали. При изменении среднего потенциала электрода осуществляется горизонтальная развертка и эти точки оставляют на экране след в виде двух кривых эстанс — потенциал, соответствующих разным частотам (рис. 1.1). Критерием отсутствия искажений, связанных с комбинационными и кратными частотами, служит независимость начальной точки кривой, соответствующей частоте f_1 (f_2), от амплитуды тока с частотой f_2 (f_1).

Чередование двух частот — регистрация на двух частотах. В этом режиме генераторы 2.1 и 2.2, работающие на частотах f_1 и f_2 , соединены с выходным каскадом через электронные ключи 2.8 и 2.9. Эти ключи поочередно замыкаются периодическим напряжением с частотой f_3 , которое снимается с выхода генератора 2.3. Ток, идущий через электрод, представляет собой сложную синусоиду, частота которой колеблется между значениями f_1 и f_2 с частотой f_3 . С той же частотой меняется между двумя фиксированными значениями и амплитуда синусоиды тока.

Частота f_3 выбирается так, чтобы $f_3 \ll f_1$ и $f_3 \ll f_2$. Частоты f_1 и f_2 устанавливаются равными двум любым резонансным частотам системы электрод — пьезоэлемент, которые в этом случае могут быть кратными друг другу. На эти же частоты настраиваются усилители 4.3 и 4.5. Так же, как и в предыдущем режиме, кривые эстанс — потенциал снимаются параллельно на двух частотах. Особенностью этого режима является то, что в спектре переменного поверхностного натяжения не возникают комбинационные частоты, так как в каждый момент времени ток представляет собой простую синусоиду, а не сумму двух синусоид, как в предыдущем режиме. Это, в частности, делает возможной параллельную регистрацию кривых эстанс — по-

тенциал на частотах f_1 и f_2 , отличающихся друг от друга на несколько порядков, например 1 и 100 кГц.

Вследствие нелинейной зависимости поверхностного натяжения γ от плотности заряда пропускание тока в виде суперпозиции двух синусоид с частотами 1 и 100 кГц привело бы к появлению колебаний γ с частотами 99, 101 кГц и т. д. (глава 11). Будучи близкими к основной частоте 100 кГц, эти частоты попадают в полосу пропускания избирательного усилителя, настроенного на 100 кГц. Однако амплитуды этих колебаний пропорциональны производной γ_{qq} и, следовательно, зависят от потенциала иначе, чем эстанс γ_q . В этих условиях смещение сигналов с разными частотами приводит к искажению кривых эстанс—потенциал. Данный режим исключает такое искажение.

В случае, если f_2 кратно f_1 , $f_2 = n f_1$, то кривая, соответствующая частоте f_2 , расщепляется на две кривые — $\partial\gamma/\partial q - \Phi$ и $\partial^n\gamma/\partial q^n - \Phi$, причем участок одной кривой следует за участком другой кривой после переходного процесса в колебательной системе. Линии, оставляемые на экране переходным процессом, могут быть устранены путем гашения луча в течение некоторого времени после каждого переключения частот.

Амплитуды напряжений на выходе генераторов 2.1 и 2.2 выбираются в соответствии с необходимой амплитудой γ на каждой из частот и не связаны друг с другом. Кривые эстанс—потенциал, снятые на двух частотах одной разверткой, выявляют частотную зависимость эстанса с большей точностью, нежели кривые, снятые порознь. В ряде случаев одновременная регистрация на двух частотах целесообразна также для параллельного измерения физически разнородных величин, например эстанса и контактной разности потенциалов (§ 12.12).

Чередование частот — регистрация на частоте чередования. Цель этого режима — автоматическое разделение теплового натяжения и второй гармоники поверхностного натяжения (§ 11.9). Как и в предыдущем режиме, ток формируется генераторами 2.1, 2.2 и ключами 2.8, 2.9, которые управляются генератором 2.3. Ток представляет собой чередование синусоид с частотами f_1 и f_2 . Особенность данного режима в том, что регистрация производится на частоте f_3 , которая устанавливается равной одной из резонансных частот системы электрод—пьезоэлемент. Избирательный усилитель 4.3 настраивается также на частоту резонанса. Частоты f_1 , f_2 и f_3 могут быть выбраны близкими по порядку, например, $f_1 = 2f_2 = 4f_3$. Амплитуды синусоид с частотами f_1 и f_2 одинаковы, если исключению подлежит тепловое натяжение, и относятся друг к другу, как соответствующие частоты, если исключению подлежит вторая гармоника поверхностного натяжения (точные формулы даны в § 11.9).

В сильно разбавленных электролитах (0,001 N и ниже) значителен эффект теплового расширения электролита. Он выражается в давлении электролита на электрод с частотой, вдвое большей частоты тока. На электроде в виде ленты фольги с равномерным по обеим сторонам ленты распределением тока давление скомпенсировано и не препятствует измерению теплового натяжения. На одностороннем электроде, например, надменисковом, сигналы давления и теплового натяжения суммируются, причем меняются они с частотой одинаково. Поэтому в сильно разбавленных электролитах на односторонних электродах рассматриваемый режим обеспечивает выделение второй гармоники γ , а для выделения теплового натяжения следует применять двусторонние электроды.

§ 13.3. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТОТЫ И ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ЭСТАНСА

Преобразование частоты дает возможность повысить избирательность и чувствительность прибора. Поскольку и генерирование и прием колебаний происходят в пределах одного и того же устройства, то в качестве гетеродина при генерировании и приеме может быть использован один и тот же генератор — 2.1. Его частота f_1 плавно регулируется. Генератор 2.5 и избирательные усилители 4.11 и 4.12 заранее настроены на одну и ту же частоту f_0 . Фиксация этой частоты облегчает наладку указанных усилителей и позволяет сузить их полосу пропускания, например, путем использования в них и в генераторе 2.5 кварцевых резонаторов.

Частота f_1 устанавливается такой, чтобы одна из величин $f_0 - f_1$ либо $f_0 + f_1$ совпала с резонансной частотой системы электрод—пьезоэлемент f_e (например, если $f_0 = 5,0$ кГц, $f_e = 3,5$ кГц, то $f_1 = 1,5$ кГц). Поскольку добротность системы электрод—пьезоэлемент высока — порядка 100, — то эта система автоматически выполняет роль фильтра после смесителя 2.11, пропуская только колебания с частотой $f_e = f_0 - f_1$ (либо $f_e = f_0 + f_1$). С обкладок пьезоэлемента напряжение такой частоты поступает на предварительный усилитель 4.1 и затем на смеситель 4.10. Фильтр 4.9 имеет вспомогательное значение и включается только при недостаточной добротности механического фильтра 1.1—1.2. Частота f_1 , поступающая на смеситель 4.10 от генератора 2.1, суммируется с частотой $\pm (f_0 \pm f_1)$ и восстанавливает сигнал с частотой f_0 , который проходит через усилители 4.11 и 4.12.

В данном режиме настройка на частоту резонанса f_e осуществляется регулировкой только одного элемента схемы — генератора 2.1. В других режимах, рассмотренных выше, на частоту f_e должны настраиваться два элемента — генератор 2.1 и избирательный усилитель 4.3. Хотя такая парная регулировка может быть заблокирована, все же при узкой полосе пропускания необходима индивидуальная настройка каждого элемента.

Регистрация на частотах, кратных частоте заданного тока. Колебания электрода на кратных частотах обусловлены высшими гармониками поверхностного натяжения (и в определенных случаях тепловым натяжением). Результаты измерения — производные поверхностного натяжения по плотности заряда $\partial^2\gamma/\partial q^2$, $\partial^3\gamma/\partial q^3$, ... и их зависимости от потенциала электрода. Для измерений выбирается одна из частот механического резонанса f_e . На эту частоту настраивается избирательный усилитель 4.3. Генератор 2.1 настраивается на частоту f_e/n , где n — порядок производной γ , подлежащей измерению. При таком способе регистрации все гармоники γ оказываются измеренными на одной и той же частоте f_e . При необходимости исследовать зависимость гармоник от частоты используются различные резонансные частоты f_e . Аналогичным образом — путем задания периодического потенциала с частотой f_e/n — измеряются производные $\partial^n\gamma/\partial\phi^n$.

Амплитуды высших гармоник γ обычно значительно меньше амплитуды основной гармоники. Искажения, вносимые основной гармоникой, исключаются за счет избирательного усиления и, в частности, за счет использования системы электрод—пьезоэлемент как фильтра на частоте f_e .

Основной источник погрешности при таком дифференцировании — присутствие гармоник в самом токе, вырабатываемом генератором. Нелинейные искажения при генерировании уменьшаются, как квадрат амплитуды тока. Критерий их отсутствия — совпадение кривых $\partial^2\gamma/\partial q^2 = \varphi$, снятых при двух разных амплитудах заданного тока. Искажения могут быть также уменьшены путем включения фильтров на выходе генераторов.

Отклонения от синусоидальности генерируемого тока (либо напряжения) допустимы при измерении производных γ путем регистрации колебаний элект-

рода на комбинационных частотах. Заданный ток представляет собой сумму синусоид с частотами f_0 и f_1 , удовлетворяющими условию $f_1 - f_0 = f_e$. Для этого генераторы 2.1 и 2.5 соединяются с выходным каскадом 2.6 через сопротивления в обход смесителя 2.11. Роль смесителя выполняет сам электрод 1.1, роль фильтра — система электрод—пьезоэлемент. После предварительного усиления сигнал поступает на смеситель 4.10, где восстанавливается частота f_0 .

Одновременное задание тока с одной частотой и потенциала с другой частотой. Переменный потенциал с частотой f_1 подается с генератора 2.1 на сумматор 3.4, в котором он складывается с потенциалом, линейно меняющимся во времени. Сумма потенциалов поступает на неинвертирующий вход усилителя 3.3, используемого для поддержания потенциала электрода 1.1 относительно электрода сравнения 1.5 (1.6). Переменный ток поступает от генератора 2.2 с частотой f_2 (либо от генератора 2.5 с частотой f_0) на выходной каскад 2.6. Частота $f_2 - f_1$ устанавливается равной резонансной частоте механической системы f_e , на которую настраивается усилитель 4.3. Сигнал, регистрируемый таким путем на частоте $f_e = f_2 - f_1$, пропорционален смешанной производной $\partial^2 \gamma / \partial q \partial \varphi$ (§ 11.3).

Частота заданного потенциала f_1 должна быть выбрана достаточно низкой (менее 1 кГц), чтобы амплитуда тока на этой частоте и пропорциональное току падение потенциала на сопротивлении электролита между электродами 1.1 и 1.5 (1.6) были незначительны. Частоты f_1 и f_2 должны удовлетворять неравенству $f_1 < f_e < f_2$, где f_e — частота среза в низкочастотном фильтре 3.2. Это условие обеспечивает работу усилителя 3.3 на частоте потенциала f_1 и выключение этого усилителя на частоте тока f_2 . При задании переменного потенциала важна равнодоступность электрода — в тем большей степени, чем выше частота f_1 . В этих условиях надменисковый электрод должен применяться с несмачиваемой рамкой (§ 12.3). Избирательность усиления должна быть достаточной для того, чтобы разделить частоты $f_2 - f_1$ и f_2 , которые близки друг к другу из-за относительной малости частоты f_1 .

§ 13.4. ТЕПЛОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЭЛЕКТРОДА И КОНТРОЛЬ ЕГО ТЕМПЕРАТУРЫ

Ниже рассматриваются режимы измерений, основанные на нагреве приэлектродного слоя электролита переменным током.

Регистрация на частоте следования импульсов тока высокой частоты. Это один из способов теплового моделирования поверхностного натяжения (§ 10.9). Ток высокой частоты f_4 (1—10 МГц) вырабатывается маломощным задающим генератором 2.4, поступает на усилитель 2.7 и проходит через электроды 1.3 и 1.1 на землю. Электронный ключ 2.10, управляемый генератором 2.3, периодически, с частотой f_3 , размыкает цепь питания генератора 2.4. В результате ток высокой частоты на выходе усилителя 2.7 имеет вид импульсов со скважностью 2 и частотой следования f_3 . Генератор 2.3 и избирательный усилитель 4.3 настраиваются на частоту резонанса системы электрод—пьезоэлемент.

На частотах выше 100 кГц сопротивление емкости двойного слоя электрода весьма мало, и ток через электроды определяется сопротивлением электролита (порядка 10 ом при концентрации 1 N и геометрии ячейки, показанной на рис. 12.12). Поэтому для стабилизации амплитуды тока в рассматриваемом режиме нет необходимости включать последовательно с электродами балластное сопротивление. Температура электролита, влияющая на его удельное сопротивление, должна поддерживаться постоянной (например, путем ограничения времени пропускания тока, в течение которого электролит постепенно нагревается). В данном режиме важно не столько постоянство

амплитуды тока, сколько постоянство мощности импульсного нагрева электролита. Кроме тока на эту мощность влияет также удельное сопротивление электролита. До 1 Мгц частота тока практически не влияет на электропроводность растворов при их концентрации выше 0,001 N.

Амплитуды вторых гармоник потенциала и поверхностного натяжения убывают обратно пропорционально квадрату частоты (§ 10.9). На частоте 1 Мгц они пренебрежимо малы, и емкость электрода ведет себя как линейный элемент, не выпрямляющий тока.

Выпрямление нежелательно, так как приводит к появлению переменного тока с частотой модуляции. Тогда на этой же частоте возникает переменное поверхностное натяжение, которое накладывается на тепловое натяжение, используемое в данном режиме в качестве эталона. Опасность выпрямления появляется, если кроме электродов 1.1 и 1.3 оставлены другие пути прохождения переменного тока, например цепь задания потенциала, содержащая усилитель 3.3. Проще всего эту цепь разомкнуть на время моделирования. Если же потенциал основного электрода 1.1 должен находиться под непрерывным контролем с помощью указанной цепи, то в нее необходимо ввести дополнительный фильтр (например, в виде емкости порядка 1000 пф параллельно входу повторителя 3.1, если к этому входу подключена цепь электрода сравнения 1.5 с сопротивлением порядка 1 Мом).

Колебания эстанса с частотой нагрева электрода. Этот режим предназначен для измерения производной эстанса по температуре. Его особенность в том, что частота f_3 следования импульсов тока высокой частоты отличается от резонансной частоты f_e и значительно ниже ее (10—100 гц), а с частотой f_e через электрод 1.1 пропускается заданный переменный ток, генерирующий колебания поверхностного натяжения. Сигнал, пропорциональный этим колебаниям, выпрямляется одним из амплитудных детекторов (4.4, 4.6, 4.13), после чего колебания амплитуды этого сигнала с частотой f_3 поступают на избирательный усилитель 4.14 и низкочастотный детектор 4.15.

Если не приняты специальные меры, выпрямляющее действие цепи задания потенциала приводит в этом режиме к колебаниям тока и потенциала электрода на частоте f_3 и, следовательно, к колебаниям эстанса на той же частоте, так как эстанс зависит от потенциала. Этот нежелательный эффект устраняется с помощью фильтров, как и в предыдущем режиме.

Непрерывный нагрев и контроль температуры поверхности электрода. Используются две резонансные частоты системы электрод—пьезоэлемент, f_{e1} и f_{e2} . Частота следования импульсов тока высокой частоты устанавливается равной f_{e1} , и на этой частоте регистрируются колебания теплового натяжения, пропорциональные тепловому эстансу γ_h (§ 10.9). Кроме того, через электрод пропускается заданный ток с частотой f_{e2} и на этой частоте регистрируются колебания поверхностного натяжения γ , пропорциональные эстансу γ_g .

С момента включения тока высокой частоты при достаточно большой его амплитуде (порядка 1 а/см² для 1 N электролита) происходит постепенный нагрев электролита вблизи электрода — для водных растворов обычно от исходной температуры до 80° С. При увеличении температуры T удельное сопротивление электролита r уменьшается, вызывая пропорциональное уменьшение теплового эстанса γ_h :

$$r(T)/r(T_0) = \gamma_h(T)/\gamma_h(T_0), \quad (13.4.1)$$

где T_0 — исходная температура. Изменение r значительно, примерно в 3 раза при изменении температуры на 50° С.

На данной частоте функция $r(T)$ известна либо может быть найдена путем измерений электропроводности. Таким образом, регистрация теплового эстанса дает удобный способ определения температуры поверхности электро-

да в процессе нагрева: достаточно измерить отношение γ_h в данный момент к исходному значению γ_h .

При непрерывном нагреве влияние температуры на эстанс (обычно слабое) может быть определено в одном из следующих опытов: 1) одновременно снимаются кривые γ_h-t и γ_q-t (t — время) при фиксированном потенциале электрода φ ; 2) в разные моменты нагрева снимаются кривые $\gamma_q-\varphi$ при достаточно высокой скорости изменения потенциала с тем, чтобы за время съемки изменение температуры было незначительным. Если электрод поляризуемый, то сдвиг его потенциала, вызванный нагревом, исчезающе мал (как и тепло, выделяющееся при адсорбции, § 10.7).

В сильно разбавленных электролитах (0,001 N и ниже) непрерывный нагрев электрода может быть осуществлен тем же переменным током, который используется для генерирования колебаний поверхностного натяжения, так как в данных условиях требуемая для нагрева амплитуда тока мала (порядка 0,01 a/cm^2) и при частотах выше 1 $кГц$ соответствующая амплитуда потенциала электрода не выходит за допустимые пределы.

Равномерность нагрева поверхности электрода обеспечивается равномерным распределением тока высокой частоты (§ 12.3). В рассматриваемых опытах необходимо исключить влияние переменного давления, обусловленного тепловым расширением электролита (§ 14.7). Для этого в данном случае целесообразно пользоваться двусторонними электродами и регистрировать их переменную продольную деформацию (см., например, рис. 13.8, где основной электрод расположен между двумя одинаковыми вспомогательными электродами). Толщина электрода в этих опытах выбирается незначительной (0,2—0,5 $мм$) для уменьшения его полной теплоемкости. Время, в течение которого температура меняется одинаково во всех точках электрода, ограничено временем t_0 распространения тепла по толщине δ примыкающего к электроду слоя раствора; $t_0 \approx \delta^2/D$, где D — коэффициент температуропроводности раствора. Для водных растворов при $\delta = 3$ $мм$ время t_0 близко к 1 $мин$.

Рассмотрим изменение температуры в теплоизолированном объеме электролита при прохождении тока с плотностью, одинаковой во всех точках. Удельная электропроводность электролита дается выражением $\kappa = B \exp(-E/RT)$, где E — энергия активации, близкая к 3,6 $ккал/моль$ B — постоянная; R — газовая постоянная. Отсюда и из (10.9.8) следует дифференциальное уравнение

$$dT/dt = ae^{E/RT}, \quad (13.4.2)$$

где $a = b\Delta j^2/B\zeta_s\rho_s$; b — коэффициент, зависящий от формы тока (остальные обозначения те же, что в § 10.9). Интегрируя это уравнение, находим связь между временем t , прошедшим с начала нагрева, и температурой T ($^{\circ}K$):

$$t = \frac{E}{aR} \left[g\left(\frac{E}{RT}\right) - g\left(\frac{E}{RT_0}\right) \right], \quad (13.4.3)$$

где

$$g(y) = Ei(-y) - \frac{e^{-y}}{-y} = \frac{e^{-y}}{y^2} \left(1! - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} - \frac{4!}{y^3} + \dots \right),$$

причем при 25° C показатель $y = E/RT$ близок к 6 (для водных сред). Формулу (13.4.3) можно представить также в виде

$$t = \frac{\zeta_s\rho_s}{b\Delta j^2} \frac{R}{E} [T^2\kappa(T)\psi(y) - T_0^2\kappa(T_0)\psi(y_0)], \quad (13.4.4)$$

где

$$\psi(y) = 1! - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} - \frac{4!}{y^3} + \dots, \quad y_0 = \frac{E}{RT_0}. \quad (13.4.5)$$

При малой толщине электрода формула (13.4.4) приближенно описывает изменение температуры электрода со временем.

Резко различное влияние температуры на тепловое натяжение и вторую гармонику поверхностного натяжения (сильно выраженное в первом случае и слабо заметное во втором) может быть использовано для предварительного выяснения природы сигнала, регистрируемого на удвоенной частоте тока.

§ 13.5. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЭСТАНСА ПО ВРЕМЕНИ И ПО ПОТЕНЦИАЛУ

В случаях, когда состояние поверхности электрода следует за потенциалом без запаздывания, кривые эстанс—потенциал стационарны, и производная эстанса по времени равна нулю. Если же состояние поверхности меняется даже при постоянном потенциале, например за счет адсорбции частиц, медленно диффундирующих к электроду, то кривые эстанс—потенциал зависят от скорости изменения потенциала. Полная производная эстанса по времени представляет собой в этом случае линейную комбинацию частных производных по времени и по потенциалу. Разделение этих производных позволяет выделить вклад медленного процесса в изменение эстанса.

С этой целью линейное изменение среднего потенциала электрода периодически прерывается интервалами, на которых потенциал постоянен (рис. 13.2, а). Длительности участков изменения и постоянства среднего потенциала одинаковы и намного превосходят период переменного тока через основной электрод 1.1 (рис. 13.1). Этот ток пропускается все время на одной из резонансных частот f_e , на которой работает также усилитель 4.5. К выходу детектора 4.6 подключен дифференцирующий усилитель 4.7 с фильтром 4.8, гасящим остаточные колебания напряжения на частоте f_e . Напряжение на выходе усилителя 4.7, пропорционально следующим величинам:

$$\left(\frac{d\gamma_q}{dt}\right)_0 = \frac{\partial \gamma_q}{\partial t} \quad \text{на участке } \varphi = \text{const}, \quad (13.5.1)$$

$$\left(\frac{d\gamma_q}{dt}\right)_1 = \frac{\partial \gamma_q}{\partial t} + \frac{\partial \gamma_q}{\partial \varphi} \frac{d\varphi}{dt} \quad \text{на участке } \varphi \neq \text{const}. \quad (13.5.2)$$

Отклонение луча по оси абсцисс на экране трубки пропорционально среднему потенциалу. Вычерчиваются сразу две осциллограммы: $(d\gamma_q/dt)_0$ — φ и $(d\gamma_q/dt)_1$ — φ , причем первая составлена из точек, а вторая — из отрезков протяженностью $(d\varphi/dt)\tau_0$, где τ_0 — длительность участка изменения потенциала.

Чередование участков переменного и постоянного средних потенциалов достигается с помощью генератора 6.9, вырабатывающего тактовые импульсы с периодом следования τ_0 и длительностью $\tau_s < \tau_0$. Эти импульсы используются для гашения луча в течение времени τ_s . В блоке синхронизации 6.8 передний фронт указанных импульсов дифференцируется, усиливается и запускает триггер, с выхода которого снимаются импульсы длительностью τ_0 с периодом следования $2\tau_0$. С помощью этих импульсов генератор линейно изменяющегося напряжения 3.5 поочередно включается и выключается на время τ_0 .

Изменение эстанса со временем и степень обратимости изменения эстанса с потенциалом могут быть выявлены также с помощью линейно-пилообразного изменения среднего потенциала (рис. 13.2, б) при регистрации эстанса без дифференцирования. Такая кривая эстанс—потенциал состоит из звеньев, каждое из которых содержит участок с прямым и обратным изменением потенциала (рис. 1.8, б). Если состояние поверхности электрода меняется с потенциалом обратимо, то на указанных участках прямой ход луча накла-

дывается на обратный. В противном случае наблюдаются петли. Звенья не искажают формы кривой эстанс—потенциал (ср. рис. 1.8, а и б).

Обратимся теперь к обычной суперпозиции линейно изменяющегося и синусоидального потенциалов (токов):

$$\varphi = \alpha t + \Delta\varphi \sin \omega t. \quad (13.5.3)$$

Пока выполняется условие $\alpha \ll \omega \Delta\varphi$, амплитуда поверхностного натяжения γ пропорциональна амплитуде $\Delta\varphi$ с коэффициентом $\partial\gamma/\partial\varphi$, не зависящим от этой амплитуды (ограничение $\Delta\varphi$ сверху рассмотрено в § 11.2). При этом кривые эстанс—потенциал, снятые при различных $\Delta\varphi$, одинаковы. В таких

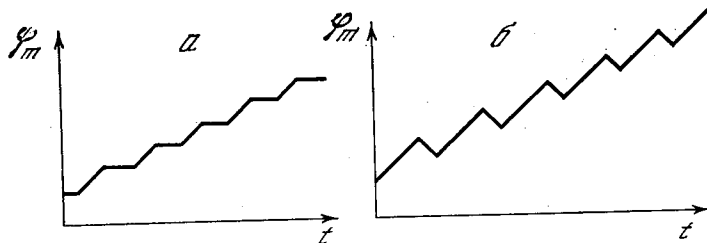


Рис. 13.2. Изменение среднего потенциала электрода φ_m со временем t в режиме разделения производных эстанса (а) и при выявлении локальной обратимости (б)

условиях регистрируемая величина $\partial\gamma/\partial\varphi$ практически целиком определяется обратимой частью изменения γ с φ . Необратимое изменение γ с φ возможно лишь постольку, поскольку каждый последующий максимум φ выше предыдущего на α/f , где $f = \omega/2\pi$ —частота. Влияние необратимости на амплитуду γ становится значительным при $\Delta\varphi \leq \alpha/\omega$. Поэтому кривые эстанс—потенциал, полученные при одностороннем изменении потенциала

$$\varphi = \Delta\varphi (\omega t + \sin \omega t), \quad (13.5.4)$$

должны в необратимых системах отличаться от кривых, снятых при $\alpha \ll \omega \Delta\varphi$. На практике последнее неравенство обычно выполнено. Действительно, при $\alpha = 0,1$ в/сек и $\omega = 2\pi \cdot 10^3$ сек⁻¹ должно быть $\Delta\varphi \gg 16$ мкв, тогда как обычно используемое $\Delta\varphi$ имеет порядок 10 мв. Аналогично обстоит дело при одностороннем пропускании тока, которое легко осуществить, срезая синусоиду с помощью диода либо прибавляя к ней постоянную составляющую $j = \Delta j(1 + \sin \omega t)$.

§ 13.6. СВОБОДНЫЕ ЗАТУХАЮЩИЕ КОЛЕБАНИЯ ЭЛЕКТРОДА И КОМПЕНСАЦИЯ НАВОДОК

При правильной экранировке (§ 12.2, § 12.7) систематические наводки обычно исчезающе малы по сравнению с полезным сигналом. Однако в некоторых случаях, когда регистрируются весьма слабые сигналы либо измерения проводятся без надежных экранов, используются также другие пути устранения наводок.

С помощью генератора 2.3 поочередно замыкаются ключи 2.8 (на выходе генератора 2.1) и 4.2 (на выходе широкополосного усилителя 4.2). Благодаря этому избирательное усиление напряжения на пьезоэлементе 1.2 производится в те периоды, когда через электрод 1.1 переменный ток не проходит (рис. 13.3; номера блоков — по рис. 13.1). Периоды включения и выключения тока должны быть достаточными для развития переходных процессов в механической системе электрод—пьезоэлемент и в системе избирательного

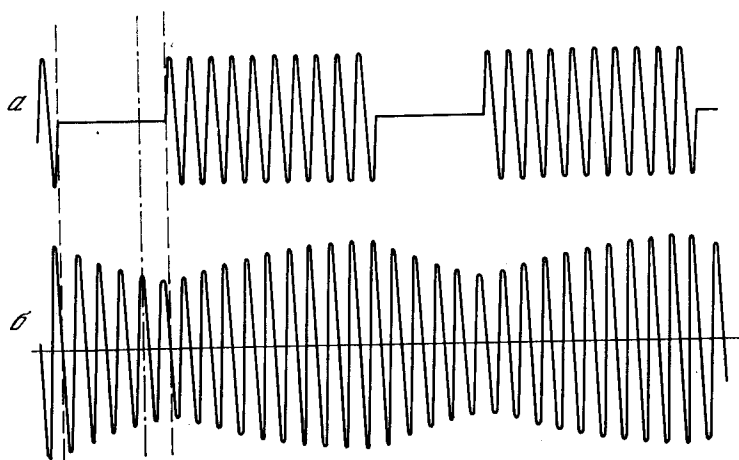


Рис. 13.3. Ток через электрод (а) и напряжение на пьезоэлементе (б) как функции времени при регистрации свободных затухающих колебаний системы электрод—пьезоэлемент

усиления. При добротностях этих систем порядка 100 указанные периоды должны по крайней мере на порядок превосходить период колебаний тока.

Другой способ исключения наводок состоит в их компенсации на входе усилителя 4.1 с помощью напряжения, противоположного им по фазе. Это напряжение формируется в блоке 4.19 из опорного сигнала, поступающего от генератора 2.1. Для полной компенсации наводок необходимо их наблюдать изолированно от полезного сигнала. Это легко осуществить на частоте, лежащей за пределами резонансного пика системы электрод—пьезоэлемент. Так как ширина пика мала, то наводка практически не зависит от частоты в этой области частот, тогда как полезный сигнал изменяется более чем на порядок — от максимума до значения, близкого к нулю. На практике этот критерий позволяет легко отличить полезный сигнал от наводки. Полнота компенсации наводки на резонансной частоте может быть проверена путем измерения наводки по обе стороны от резонансного пика. Для измерения наводки непосредственно на резонансной частоте необходимо демпфировать колебания электрода либо ослабить механическую связь между ним и пьезоэлементом с сохранением взаимного расположения всех частей электрической цепи электрода.

Другое назначение блока компенсации — преобразование кривой эстанс—потенциал, при котором абсолютные значения эстанса вновь приобретают знак. Для этого на вход усилителя 4.1 с помощью блока 4.19 подается синусоидальное напряжение, совпадающее по фазе с полезным сигналом в некоторой области потенциалов. Амплитуда напряжения выбирается достаточно большой, чтобы суммарный сигнал имел один и тот же знак при всех потенциалах. Это равносильно сдвигу кривой эстанс—потенциал вдоль оси ординат. Такой сдвиг полезен, например, при дифференцировании кривой вблизи ее нулей. К подобному сдвигу приводят наводки при разрыве цепи заземления (см. Приложение 2, рис. П.2.2, ж).

§ 13.7. ЭЛЕМЕНТЫ СИСТЕМЫ ЗАДАНИЯ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА

В системе задания переменного тока происходит генерирование одного или нескольких переменных сигналов с варьируемыми частотами, суммирование сигналов, модуляция и усиление по мощности. Переменное напря-

жение с частотой до 1 Мгц вырабатывается в приборе RC-генераторами, выше 1 Мгц — LC-генератором. Примененный в приборе RC-генератор представляет собой дифференциальный усилитель, включенный в мост Вина (рис. 13.4). Два плеча моста образуют делитель, состоящий из последовательной и параллельной RC-цепей. Два других плеча образуют делитель, состоящий из термистора R_t и обычного сопротивления R_0 .

Делитель из RC-цепей подключен к неинвертирующему входу усилителя. Он образует цепь положительной обратной связи, благодаря которой возбуждаются колебания напряжения на выходе усилителя. Делитель с термистором подключен к инвертирующему входу усилителя. Он образует цепь отрицательной обратной связи, которая уменьшает амплитуду колебаний и сглаживает их форму. Сопротивление термистора R_t падает с ростом его температуры, которая увеличивается при увеличении амплитуды тока. Без термистора колебания носят релаксационный характер. По мере уменьшения R_t амплитуда колебаний вначале слабо зависит от этого сопротивления, но затем круто падает до нуля: сильная обратная связь нарушает условие самовозбуждения генератора. Сопротивление R_t автоматически устанавливается таким, что генератор работает вблизи от грани самовозбуждения, в мягком режиме и выдает синусоидальное напряжение. Режим работы термистора регулируется сопротивлением R_0 . Частота генерируемого напряжения $f = 1/2\pi RC$.

Практическая схема задающего генератора показана на рис. 13.5. Усилитель состоит из разностного каскада на транзисторах T_1 и T_2 и эмиттерного повторителя на транзисторе T_3 . Амплитуда напряжения на выходе регулируется потенциометром R_3 . Делитель R_4R_5 и емкость C_3 нужны в случае, если питание производится от одного источника э.д.с. и одна шина источника заземлена. При питании от двух источников с заземленной точкой между ними необходимость в делителе R_4R_5 отпадает. Мощность на выходе задающего генератора не превышает 0,1 вт. Для питания исследуемых электродов переменным током колебания напряжения усиливаются в выходном каскаде, который соединен с несколькими задающими генераторами. Выходной каскад (рис. 13.6, а) состоит из усилителя на транзисторе T_1 и сложного эмиттерного повторителя с дополнительной симметрией на транзисторах T_2 — T_5 . Сигнал, сформированный в предыдущих каскадах, поступает через разделительный конденсатор C_1 на базу транзистора T_1 , режим работы которого устанавливается делителем R_1R_2 . Коэффициент передачи усилителя на T_1 близок к R_4/R_3 . В коллекторную цепь T_1 включен кремниевый диод D_1 , падение напряжения на котором слабо зависит от тока и составляет около 0,4 в, при токах порядка 1 ма. Такое падение используется для смещения потенциалов баз T_2 и T_3 относительно потенциалов их эмиттеров. Это необходимо для вывода этих транзисторов на участки их характеристики, обладающие достаточной крутизной. Вместе с тем диод практически не нарушает переменных составляющих потенциала на базах T_2 и T_3 . Мощные транзисторы T_4 и T_5 усиливают коллекторные токи T_2 и T_3 и работают как генераторы тока. В результате ток через нагрузку автоматически поддерживается таким, чтобы переменное напряжение на нагрузке было равно переменному напряжению на базах T_2 и T_3 .

Нагрузка представляет собой основной (1) и вспомогательный (2) электроды, погруженные в электролит, и последовательно соединенное с ними балластное сопротивление R_0 (рис. 13.6). Средний потенциал основного электрода меняется в процессе опыта. Вместе с ним меняется сопротивление электрода переменному току, поскольку параметры электрода, в частности емкость двойного слоя, зависят от потенциала. Чтобы амплитуда переменного тока оставалась постоянной при изменении потенциала, постоянная составляющая сопротивления цепи электрода должна быть намного больше перемен-

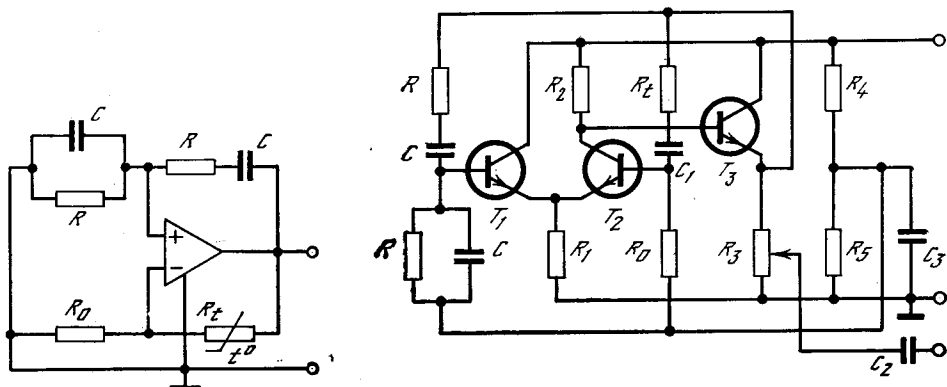


Рис. 13.4. Структурная схема генератора синусоидального напряжения

Рис. 13.5. Принципиальная схема RC-генератора

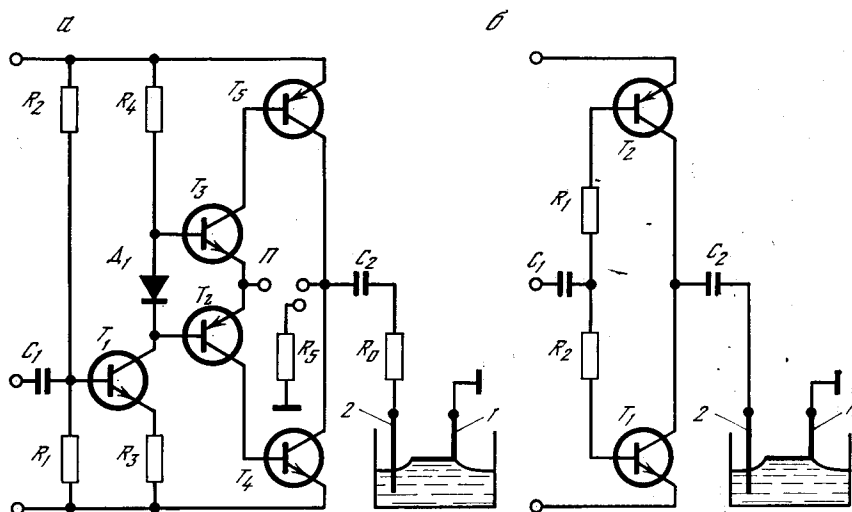


Рис. 13.6. Принципиальная схема выходного каскада

а — эмиттерный повторитель (при соединении эмиттеров T_2 и T_3 с коллекторами T_4 и T_5);
б — усилитель тока

ной составляющей. На высоких частотах, когда сопротивление емкости мало, роль стабилизирующего фактора может играть само сопротивление электролита. На меньших частотах вводится балластное сопротивление.

Без балластного сопротивления можно обойтись, если включить нагрузку в коллекторную цепь транзистора. Если рабочая точка транзистора не выходит за пределы горизонтальных участков коллекторных характеристик, ток в коллекторной цепи определяется током базы и слабо зависит от коллекторного напряжения. При этом транзистор работает как генератор тока, идущего, однако, в одном направлении (от эмиттера к коллектору у транзистора $p-n-p$). Для питания нагрузки переменным током используются два симметричных транзистора противоположных полярностей (рис. 13.6, б). Транзисторы соединены коллекторами с нагрузкой. В течение одного полупериода ток идет от транзистора $p-n-p$ в нагрузку.

В течение второго полупериода ток идет из нагрузки к транзистору $n-p-n$. Средний ток в коллекторных цепях транзисторов составляет $I_m =$

$= \beta (E - E_{\text{эб}})/R$, где β — коэффициент усиления по току, устанавливающийся одинаковым у обоих транзисторов; $R = R_1 = R_2$, $E_{\text{эб}}$ — разность потенциалов между эмиттером и базой транзистора; E — напряжение каждого из двух симметричных источников питания. Амплитуда переменного тока в нагрузке составляет $\Delta I \approx 2\beta \Delta u/R$, где Δu — амплитуда колебаний потенциала в точке между сопротивлениями R_1 и R_2 . Для работы описанного каскада необходимо, чтобы транзисторы находились в активном режиме и не входили в режимы отсечки и насыщения. При этом должно выполняться условие $\Delta I < 2I_m$, или $\Delta u < E - E_{\text{эб}}$. Каскад рис. 13.6,а может быть переведен в режим заданного тока переключателем Π .

На рис. 13.7 показана схема коммутации трех задающих генераторов, работающих в режиме чередования частот (§ 11.9). Генераторы $ГС_1$ и $ГС_2$ поочередно подключаются к выходному каскаду BK с помощью компенсированных электронных ключей на микросхемах M_1 и M_2 . Ключи управляются с помощью трансформатора Tr , первичная обмотка которого подключена к выходу генератора $ГС_0$, задающего частоту чередования. В каждый из полупериодов синусоидального напряжения генератора $ГС_0$ один из ключей замкнут, другой разомкнут. Работа ключей в противофазе достигается соответствующим выбором полярностей вторичных обмоток трансформатора Tr . Напряжение $ГС_0$ поступает также на вход каскада BK , обеспечивая в сумме с сигналами других генераторов равенство нулю первой гармоники суммарного напряжения (§ 11.9). Генераторы соединены между собой цепями синхронизации. Сопротивления R_0, R_1 и R_2 определяют доли соответствующих напряжений в сумме сигналов. Если одна из чередующихся частот совпадает с частотой чередования, то работают только два генератора, например, $ГС_0$ и $ГС_1$.

Схема генератора радиочастоты показана на рис. 13.8. Задающий генератор построен на транзисторе T_1 по трехточечной схеме. Входное сопротивление транзистора шунтирует контур, что приводит к отклонению частоты генерирования от собственной частоты контура. Поэтому в качестве T_1 выбирается маломощный транзистор с относительно высоким сопротивлением. С питанием транзистор T_1 соединен через электронный ключ на транзисторе T_2 , периодическое размыкание которого прямоугольными импульсами обеспечивает модуляцию высокочастотного сигнала по амплитуде. Через промежуточный усилитель на транзисторе T_3 переменный ток поступает в оконечный каскад генератора на мощном транзисторе T_4 . Отсюда через фильтр в виде последовательного LC -контура ток поступает в нагрузку, состоящую из двух электродов — основного (1) и вспомогательного (2) с электролитом между ними.

Линейное изменение среднего потенциала со временем достигается с помощью интегрирующего усилителя, схема которого показана на рис. 13.9. Это операционный усилитель с емкостью C в цепи отрицательной обратной связи и с сопротивлением R перед инвертирующим входом. Неинвертирующий вход заземлен. Потенциал на выходе усилителя $u_a = K(u_a - u_6)$, где K — коэффициент усиления; индексы a, b и e относят потенциал u к соответствующим точкам схемы. У операционных усилителей K велико (10^3 — 10^4). Поэтому обратная связь поддерживает разность $u_a - u_6$ близкой к нулю. Так как u_6 — потенциал земли, то $u_a \approx 0$. Если свободный конец сопротивления R подключен к точке с потенциалом $-E$, то через это сопротивление идет ток $I = E/R$. Высокоомный вход усилителя практически не потребляет тока. Поэтому весь ток расходуется на зарядку емкости C . Разность потенциалов на ней возрастает с постоянной скоростью, $u_a = tE/RC$, где t — время. При изменении полярности постоянного потенциала на входе усилителя переключателем Π направление тока меняется на противоположное, емкость разряжается и потенциал u_a линейно убывает со временем. Например,

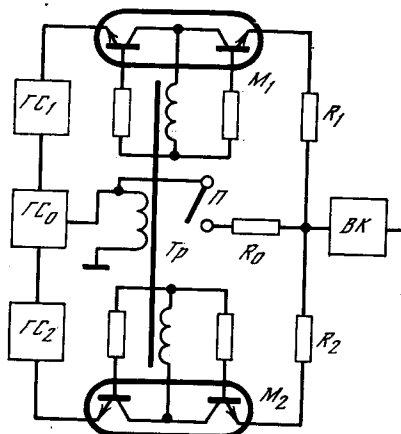


Рис. 13.7. Схема коммутации генераторов в режиме чередования частот

Рис. 13.8. Принципиальная схема LC-генератора

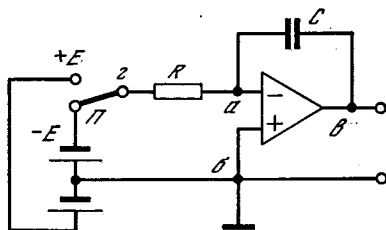
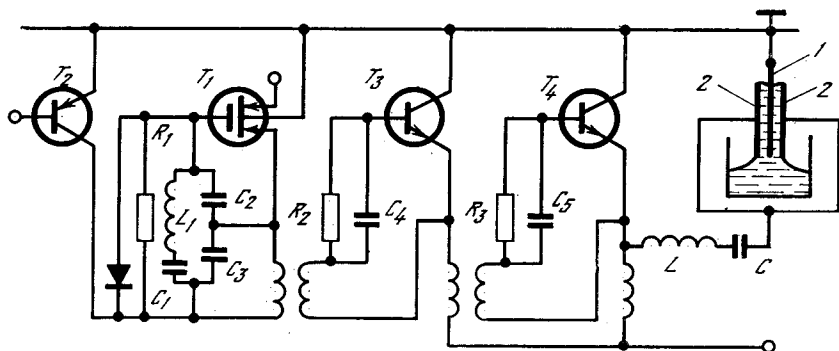
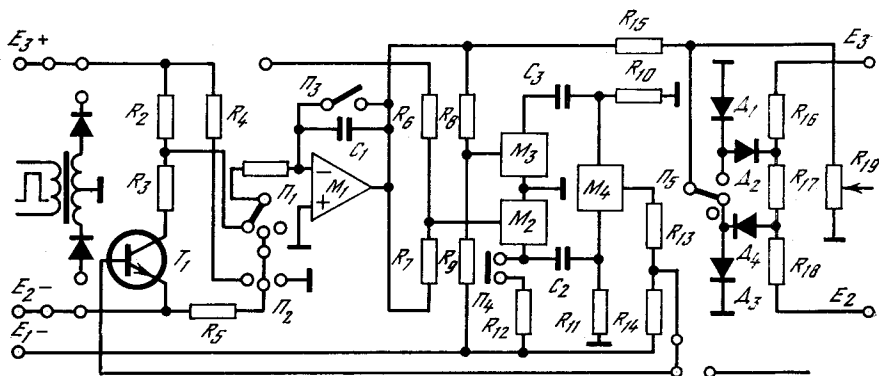


Рис. 13.9. Интегрирующий усилитель

Рис. 13.10. Блок задания формы среднего потенциала



для получения линейной развертки потенциала длительностью $t = 20$ сек с размахом потенциала на выходе усилителя $u_e = 5$ в могут быть выбраны параметры $R = 2,0$ Мом, $C = 10$ мкф, $E = 5$ в.

Схема задающего генератора линейного напряжения показана на рис. 13.10. Питание выбрано так, чтобы $E_1 < E_2 < 0$, $E_3 > 0$. Инвертирующий вход операционного усилителя M_1 через сопротивление R_1 и переключатель Π_1 соединяется с коллекторной цепью транзистора T_1 , работающего в ключевом режиме. В коллекторную цепь включены сопротивления $R_2 \ll R_1$ и $R_3 \ll R_1$, обеспечивающие равенство токов через R_1 при открытом и закрытом ключе T_1 . При открытом ключе потенциал в точке между R_2 и R_3 близок к E_2 , при закрытом — к E_3 . Соответственно напряжение на емкости C_1 и потенциал u на выходе M_1 линейно возрастают либо убывают. Вход усилителя M_1 соединен также с переключателем Π_2 , который служит для управления разверткой от руки.

К выходу M_1 через делители R_6R_7 и R_8R_9 подключены следящие триггеры M_2 и M_3 . Они срабатывают, когда потенциалы на их входах

$$u(M_2) = \frac{R_6u + R_7E_3}{R_6 + R_7}, \quad u(M_3) = \frac{R_8u + R_9E_1}{R_8 + R_9}$$

проходят через значения, близкие к нулю. Соответствующие значения u составляют $u_1 = -(R_7/R_6)E_3$, $u_2 = -(R_8/R_9)E_1$. Выбором $R_6 = R_9$ и $R_7/R_8 = E_1/E_3$ устанавливаются симметричные относительно земли пределы развертки потенциала на выходе M_1 , $u_1 = -u_2$.

В исходном положении емкость C_1 закорочена ключом Π_3 . При этом $u = 0$. После размыкания Π_3 конденсатор C_1 начинает заряжаться с полярностью, зависящей от того, в каком положении находится ключ T_1 . Если ключ открыт, то u увеличивается до тех пор, пока не достигнет уровня u_2 . В этот момент следящий триггер M_3 вырабатывает прямоугольный скачок потенциала. Его передний фронт дифференцируется цепью $R_{10}C_3$ и переводит триггер M_4 из одного устойчивого состояния в другое. Скачок потенциала, снимаемый с делителя $R_{13}R_{14}$ на выходе M_4 , запирает ключ T_1 . Потенциал u на выходе M_1 начинает линейно убывать. Когда он достигает нижнего граничного значения u_1 , срабатывает следящий триггер M_2 . Триггер M_4 возвращается в исходное положение, ключ T_1 открывается и потенциал u начинает возрастать. При этом на выходе M_1 вырабатывается периодический потенциал треугольной формы.

Кнопка Π_4 служит для подачи дополнительных импульсов на вход триггера M_4 . Каждый импульс обращает ход развертки потенциала. Диоды D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , сопротивление R_{15} и делитель $R_{16}R_{17}R_{18}$ преобразуют треугольное напряжение в трапециoidalное. Переключатель Π_5 меняет полярность линейного напряжения на выходе генератора. Потенциометр R_{19} регулирует амплитуду этого напряжения.

Соответствие между потенциалом электрода сравнения относительно основного электрода и потенциалом на выходе задающего генератора поддерживается с помощью потенциодинамического устройства (рис. 13.11). Оно представляет собой операционный усилитель I , неинвертирующий вход которого соединен с задающим генератором 2, а инвертирующий — с электродом сравнения 3. Выход усилителя соединен со вспомогательным электродом 4. Основной электрод 5 заземлен. Здесь используется свойство операционного усилителя, охваченного отрицательной обратной связью, поддерживать потенциалы входов (точки a и b) одинаковыми.

Более подробная схема задания потенциала электрода показана на рис. 13.12. В качестве задающего генератора ко входу усилителя I подключен инвертирующий сумматор на операционном усилителе 2. Он складывает постоянное, линейно изменяющееся и синусоидальное напряжения, выраба-

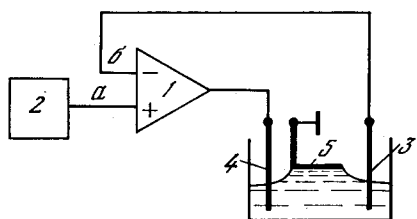


Рис. 13.11. Потенциодинамическое устройство

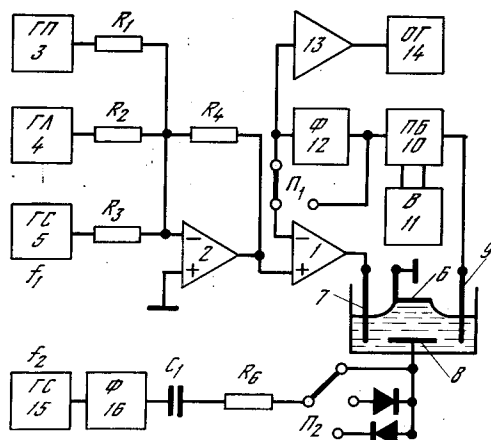


Рис. 13.12. Структурная схема задания потенциала электрода

тываемые генераторами 3—5. Их весовые множители составляют соответственно R_4/R_1 , R_4/R_2 и R_4/R_3 . Основной электрод 6 заземлен. Вспомогательный электрод 7 подключен к выходу усилителя 1. Другой вспомогательный электрод 8 соединен с генератором через цепь R_6C_1 , служащую для задания переменного тока. Электрод сравнения 9 соединен со входом балансного повторителя 10, который выполнен на микросхеме, содержащей согласованную пару полевых транзисторов. К повторителю подключен микроамперметр 11, показания которого пропорциональны потенциалу основного электрода относительно электрода сравнения. Выход повторителя через фильтр 12 и усилитель 13 соединен с горизонтально отклоняющей системой 14 электронно-лучевой трубки. С помощью переключателя инвертирующий вход усилителя 1 подключается к выходу повторителя 10 непосредственно либо через фильтр 12. В первом случае задается периодический потенциал основного электрода, во втором случае — периодический ток через основной электрод. Тем же переключателем выход генератора 5 соединяется со входом сумматора либо с цепью R_6C_1 . В качестве фильтра 12 используется настраиваемый двойной Т-образный мост, коэффициент передачи которого устанавливается равным нулю на частоте генератора 5, либо фильтр нижних частот, граничная частота которого остается меньше указанной частоты. Благодаря фильтру задание синусоидального тока возможно одновременно с заданием среднего потенциала электрода. Кроме того, фильтр не пропускает синусоидальной компоненты потенциала на горизонтально отклоняющую систему.

Схема позволяет одновременно задать периодический потенциал и периодический ток с разными частотами (соответственно f_1 и f_2). Это позволяет одной разверткой среднего потенциала снять кривые эстанса $\partial\psi/\partial q$ и емкости $\partial q/\partial\phi$. Для уменьшения искажений, вносимых в измеряемую величину $\partial q/\partial\phi$ сопротивлением электролита, частота f_1 устанавливается достаточно низкой (порядка 0,1 кГц). Путем одновременного задания синусоидальных тока и потенциала снимается также кривая смешанной производной $\partial(\partial\psi/\partial q)/\partial\phi$ (§ 11.3).

Генератор синусоидального напряжения 15 настраивается на частоту f_2 . Фильтр 16 задерживает вторую гармонику с частотой $2f_2$. Он необходим при регистрации второй гармоники поверхностного натяжения.

§ 13.8. ЭЛЕМЕНТЫ СИСТЕМЫ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО УСИЛЕНИЯ

Зависимость коэффициента передачи K избирательного усилителя от частоты f характеризуется максимумом при некотором значении частоты f_0 . Ширина полосы пропускания Δf определяется как интервал частот в окрестности f_0 , внутри которого K превосходит $1/\sqrt{2} = 0,707$ от максимального

го значения K_0 . Отношение $f_0/\Delta f$ равно эквивалентной добротности Q усилителя как четырехполюсника. С увеличением Q сужается полоса пропускания и уменьшается уровень шума на выходе усилителя.

Распространенный способ избирательного усиления состоит в объединении пассивного фильтра с аperiodическим усилителем. Фильтр подключается либо ко входу усилителя, либо к его выходу, либо включается в цепь обратной связи, соединяющей выход усилителя с его входом. Используются фильтры, коэффициент передачи которых проходит при f_0 через минимум (например, двойной Т-образный мост) либо через максимум (например, мост Вина). В первом случае фильтр находится в цепи отрицательной обратной связи, во втором — в цепи положительной обратной связи усилителя. Диапазон 1 гц — 1 Мгц может быть перекрыт RC-фильтрами.

При большом коэффициенте передачи усилителя K добротность усилителя с двойным Т-образным мостом составляет $Q \approx K/4$. Введение дополнительных отрицательных обратных связей, стабилизирующих работу усилителя и вместе с тем уменьшающих K , позволяет на практике получить с этим типом усилителей добротность Q порядка 10. Соединение нескольких таких независимых друг от друга каскадов последовательно позволяет увеличить Q . Однако в избирательном усилителе с регулируемой собственной частотой f_0 это неудобно, так как для изменения f_0 необходимо одновременно менять параметры всех фильтров, каждый из которых содержит по 4—6 переменных сопротивлений и емкостей.

Добротность Q может быть увеличена на порядок без увеличения числа регулируемых параметров путем использования активных RC-фильтров с многопетлевой обратной связью [244]. Эти фильтры состоят из усилительных каскадов, емкостей и сопротивлений, причем связь между этими элементами такова, что все они влияют на значение собственной частоты f_0 . В этом смысле активные фильтры представляют собой органическое целое, в то время как у избирательных усилителей, описанных выше, собственная частота f_0 определялась лишь параметрами пассивного фильтра, а усилительные каскады на значение f_0 не влияли.

Схема активного фильтра показана на рис. 13.13, а. Расчет его частотной характеристики может быть выполнен с помощью эквивалентной схемы, показанной на рис. 13.13, б. Он приводит к следующим значениям собственной частоты фильтра и соответствующего коэффициента усиления:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \sqrt{\frac{1-K_1K_2}{2}}, \quad (13.8.1)$$

$$K_0 = \frac{K_1K_2}{4-K_1}. \quad (13.8.2)$$

Отсюда видно, что по мере приближения K_1 к 4 от меньших значений коэффициент K_0 неограниченно возрастает. При $K_1 = 4$ наступает самовозбуждение фильтра, и он превращается в генератор переменного напряжения с частотой f_0 . На практике целесообразно выбрать K_1 из интервала $3,9 \leq K_1 < 4,0$; $K_0 = 10K_1K_2$ при $K_1 = 3,9$.

Пример конкретного выполнения активного фильтра показан на рис. 13.14. Усилительные каскады построены на интегральных микросхемах M_1 и M_2 — операционных усилителях (1УТ401Б). Для того чтобы входное сопротивление усилителя (20 ком) не шунтировало цепей обратной связи, высокоомные цепи подключены ко входам усилителей через истоковые повторители на полевых транзисторах T_1 и T_2 (КП103Л). Схема работоспособна и без полевых транзисторов, однако усложняется ее расчет. Полевые транзисторы не нужны и тогда, когда используются операционные усилители с достаточно высоким входным сопротивлением (например 1УТ402А, но

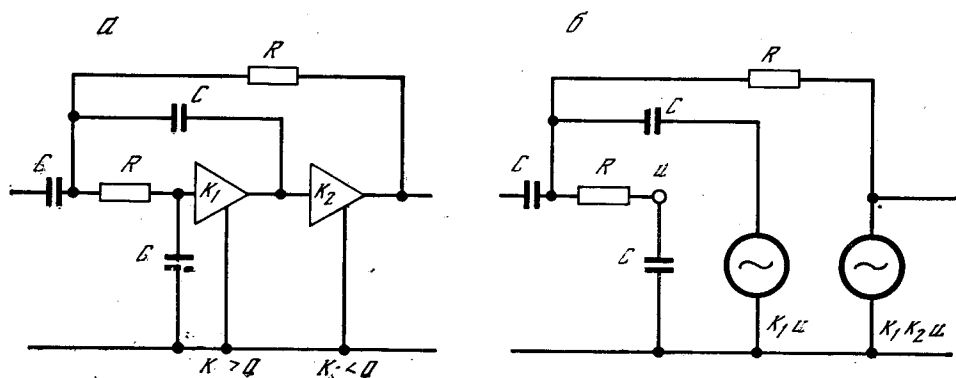


Рис. 13.13. Структурная (а) и эквивалентная (б) схемы активного фильтра

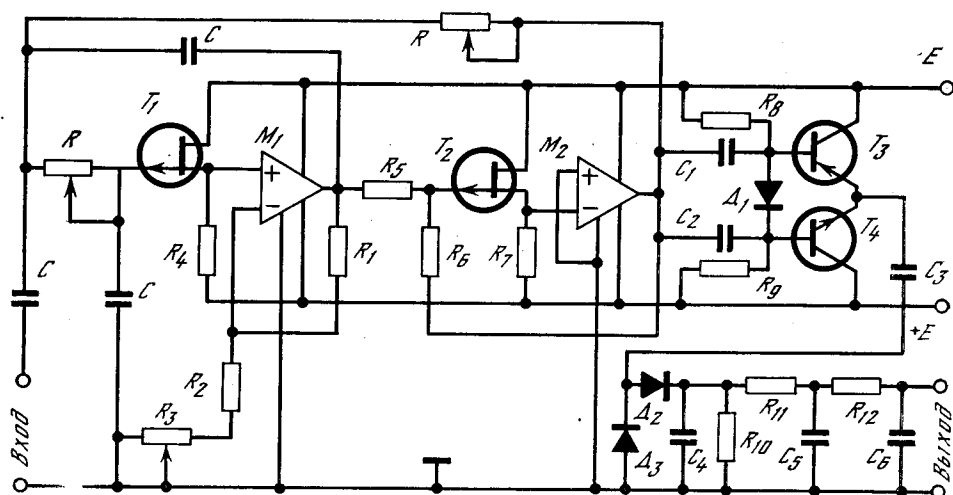


Рис. 13.14. Принципиальная схема избирательного усилителя

$R_1 = 2,7 \text{ ком}$; $R_2 = 1 \text{ ком}$; $R_3 = 1,2 \text{ ком}$; $R_4 = 2,4 \text{ Мом}$; $R_5 = 1 \text{ ком}$; $R_6 = 22 \text{ ком}$; $R_7 = 2,4 \text{ Мом}$; $R_8 = R_9 = 51 \text{ ком}$; $R_{10} = 100 \text{ ком}$; $R_{11} = R_{12} = 51 \text{ ком}$; $R = 100 \text{ ком}$; $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = \{0,1 \text{ мкф}\}$; $C_5 = C_6 = 0,033 \text{ мкф}$; $C = 0,1; 0,01 \text{ мкф}$; T_1, T_2 — КП103Л; T_3 — П416А; T_4 — КТ301Б; D_1 — КД503Б; D_2, D_3 — Д223; M_1, M_2 — 1УТ401Б; $E = 12 \text{ в}$

при этом снижается до 200 кГц верхняя граница доступного диапазона частот). Коэффициенты усиления задаются отрицательными обратными связями по напряжению: со сложением напряжений [$K_1 = (R_1 + R_2 + R_3)/(R_2 + R_3)$] и сложением токов ($K_2 = -R_6/R_5$). Дополнительное переменное сопротивление R_3 введено для точной подстройки значения K_1 . Этот фильтр позволяет получить стабильные значения $K_0 > 1000$ и $Q > 100$.

Для регистрации амплитуды усиленного напряжения к выходу активного фильтра подключен детектор со сглаживающим фильтром. Ввиду большой емкости детектора перед ним установлен симметричный эмиттерный повторитель. Для предварительного широкополосного усиления сигналов пьезоэлемента используется микросхема с низким уровнем шумов (5УСО41В на полевых транзисторах).

СИЛЫ ОБЪЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Наряду с колебаниями поверхностного натяжения, отражающими состояние межфазного слоя, на электрод в некоторых случаях могут действовать переменные силы, зависящие от состояния самих фаз и от процессов в их объеме. К таким силам приводят инерционные колебания центра масс электролита при прохождении переменного тока, тепловое расширение электролита, теплообмен между электродом и электролитом, деформация в объеме электрода, переменное поле в электролите, параллельное поверхности электрода. В обычных условиях измерения эстанса некоторые из этих сил совсем не проявляются, другие же пренебрежимо малы. Благоприятные условия для наблюдения указанных сил могут быть созданы специально.

Известны колебания потенциала в электролите при пропускании через него волн ультразвука от внешнего механического источника. Такие колебания были теоретически предсказаны Дебаем [245] и экспериментально измерены в различных электролитах Зана и Егером [246, 247]. В первых параграфах настоящей главы рассматривается иное явление — генерирование ультразвука в электролите переменным током. Это результат приблизительно в равной степени и поверхностного и объемного процессов. Объемная доля этого явления представляет собой эффект, обратный генерированию переменного потенциала электролита ультразвуком.

§ 14.1. ИНЕРЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЖИДКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПЕРЕМЕННОМ ПОЛЕ

Рассмотрим раствор полностью диссоциированного электролита. Он состоит из сольватированных ионов и электронейтрального растворителя. Движение ионов и растворителя в электрическом поле может быть отнесено к двум естественным системам координат: 1) к лабораторной системе; 2) к системе растворителя. Различие между этими системами пояснено на рис. 14.1. Там схематически показаны анион и катион в виде двух шаров, взвешенных в растворителе, который заключен в прямоугольный невесомый сосуд. К двум противоположным граням сосуда на близкое расстояние, но не вплотную, подведены пластины конденсатора, между которыми создается определенное электрическое поле.

Если сосуд не закреплен, то в электрическом поле одновременно с движением ионов внутри сосуда происходит и движение самого сосуда. При этом лабораторная система координат связана с каким-либо неподвижным предметом (например, с пластинами конденсатора), а система растворителя связана с движущимся сосудом. В постоянном поле рассмотренные движения поступательны и равномерны. Поэтому перемещение ионов относительно сосуда не зависит от того, движется сосуд (рис. 14.1, а) или неподвижно закреплен (рис. 14.1, б). В переменном поле движение усложняется. Однако фактически это проявляется на весьма высоких частотах (около

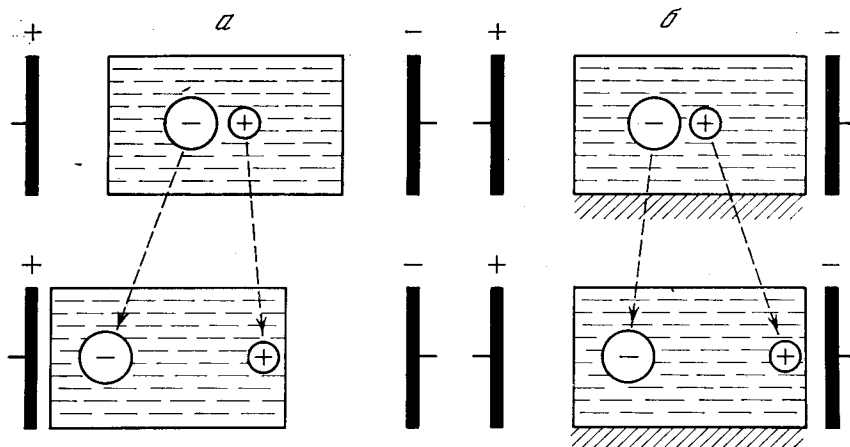


Рис. 14.1. Движение ионов в различных системах отсчета

а — лабораторная система; б — система растворителя

10 Мгц для 1 N раствора), при которых электропроводность начинает заметно увеличиваться с частотой. При меньших частотах движение компонент электролита друг относительно друга происходит так, как если бы поле в каждый момент времени было постоянным. Подвижности ионов, характеризующие это движение, обычно измеряются и приводятся в литературе относительно системы растворителя.

Поступательное движение свободного сосуда в лабораторной системе координат обусловлено тем, что центр масс раствора должен оставаться неподвижным, так как раствор в целом электронейтрален и равнодействующая внешних сил, приложенных к нему в электрическом поле, равна нулю. В этих условиях движение сосуда необходимо для компенсации смещения масс ионов. Движение сосуда развивается в кратковременный период разгона ионов в вязком растворителе и в дальнейшем происходит по инерции без какой-либо связи со стадией равномерного движения ионов. Торможение сосуда окружающей средой в конце концов останавливает его. Однако в периодическом поле движение сосуда все время возобновляется и при достаточно высоких частотах торможение не успевает проявиться.

Концепция свободного невесомого сосуда без торможения реализуется на примере внутренней области электролита, заполняющего длинный, открытый сверху канал. Вдоль канала направлено одинаковое во всех точках, но переменное во времени электрическое поле с амплитудой E_0 и угловой частотой ω . Выше некоторой частоты (например, 1 кгц) перемещения электролита, вызванные процессами на электродах и на стенках канала, уже не достигают центральной части канала (например, электрофоретическое движение раствора распространяется от стенки канала на расстояние менее $\delta = \sqrt{2\eta/\omega}$, где η — кинематическая вязкость раствора; $\delta = 1,7 \cdot 10^{-3}$ см при $\eta = 0,01$ пз и частоте $\omega/2\pi = 1$ кгц). В то же время механизм переноса тока еще остается стационарным.

Для каждого сорта i носителей тока в электролите введем обозначения: m_i — масса одного эквивалента ионов; c_i — концентрация ионов в эквивалентах; n_i — абсолютная величина валентности иона; u_i — подвижность иона в системе растворителя; \tilde{u}_i — подвижность иона в лабораторной системе; w_i — масса молекул растворителя, сопутствующих одному эквиваленту данных ионов в лабораторной системе. Пусть электролит содержит P

сортов положительных носителей тока с параметрами m_{cp} , c_{cp} , n_{cp} , u_{cp} , \tilde{u}_{cp} , w_{cp} и Q сортов отрицательных носителей тока с параметрами m_{aq} , c_{aq} , n_{aq} , u_{aq} , \tilde{u}_{aq} , w_{aq} ; $p = 1, 2, \dots, P$; $q = 1, 2, \dots, Q$. Отсутствие других компонентов электролита обеспечивается полной его диссоциацией, например, при бесконечном разбавлении.

В переменном поле амплитуда ускорения носителя тока составляет в лабораторной системе $\omega \tilde{u}_i \Delta E$. Такое движение означает, что к единице объема электролита извне приложена сила с частотой ω и амплитудой

$$\Delta F = \omega \Delta E \left[\sum_p \tilde{u}_{cp} c_{cp} (m_{cp} + w_{cp}) - \sum_q \tilde{u}_{aq} c_{aq} (m_{aq} + w_{aq}) \right]. \quad (14.1.1)$$

Электрическое поле, как было отмечено выше, не создает внешней силы, приложенной к электролиту (при условии, что поле однородно). Других же внешних переменных сил (со стороны электродов и стенок сосуда) на частоте ω нет.

Таким образом, $\Delta F = 0$, откуда

$$\sum_p \tilde{u}_{cp} c_{cp} (m_{cp} + w_{cp}) = \sum_q \tilde{u}_{aq} c_{aq} (m_{aq} + w_{aq}). \quad (14.1.2)$$

На удалении от стенок канала центр масс фиксированного количества электролита не смещается относительно канала. Это значит, например, что если сразу после прекращения импульса тока на поверхности электролита в центральной части канала опустить по вертикали легкий предмет, то этот предмет не будет перемещаться вдоль канала, т. е. потока электролита, движущегося по инерции, нет.

Пусть τ_{aq} и τ_{cp} — истинные числа переноса для ионов сортов p и q [248, 249]:

$$\tau_{cp} = (1/A) u_{cp} c_{cp}, \quad \tau_{aq} = (1/A) u_{aq} c_{aq}, \quad (14.1.3)$$

где

$$A = \sum_p u_{cp} c_{cp} + \sum_q u_{aq} c_{aq}.$$

С увеличением разбавления скорость движения растворителя, необходимая для сохранения центра масс неподвижным, уменьшается из-за увеличения отношения массы растворителя к массе ионов. Поэтому при бесконечном разбавлении подвижность иона относительно растворителя совпадает с подвижностью иона в лабораторной системе ($u_i = \tilde{u}_i$). На практике это условие можно считать выполненным даже в умеренно разбавленных растворах. Например, при концентрации 0,01 N равенство $u_i = \tilde{u}_i$ соблюдается с точностью порядка 0,001. При бесконечном разбавлении уравнение (14.1.2) может быть преобразовано к виду

$$\sum_p \tau_{cp} s_{cp} - \sum_q \tau_{aq} s_{aq} = \sum_q \tau_{aq} s_{aq} - \sum_p \tau_{cp} s_{cp}, \quad (14.1.4)$$

где $s_{cp} = m_{cp}/m_0$; $s_{aq} = m_{aq}/m_0$; $s_{cp} = w_{cp}/m_0$; $s_{aq} = w_{aq}/m_0$; m_0 — молекулярный вес растворителя. Левая часть выражения (14.1.4) представляет собой количество растворителя ξ (в молях), переносимого от анода к катоду одним фарадеем в лабораторной системе координат. Отсюда получаем формулу для расчета числа переноса растворителя из чисел переноса анионов и катионов при бесконечном разбавлении:

$$\xi = \sum_q \tau_{aq} s_{aq} - \sum_p \tau_{cp} s_{cp}. \quad (14.1.5)$$

В случае однокомпонентного электролита ($P = Q = 1$, индексы p и q опускаем):

$$\xi = \tau_a \xi_a - \tau_c \xi_c. \quad (14.1.6)$$

Указанный перенос растворителя осуществляется ионами как в составе сольватных оболочек, так и гидродинамически.

Из-за конечных размеров канала и вследствие вязкого трения такой механизм переноса существен только при нестационарном среднем движении ионов, когда проявляется их инерция. Кроме тока, меняющегося со временем, к неравномерному движению ионов приводит также стационарный ток, плотность которого меняется в пространстве, например, при прохождении тока через отверстие в достаточно тонкой диафрагме, разделяющей катодное и анодное отделения электролита.

Рассмотрим движение системы растворителя относительно лабораторной системы при прохождении тока через раствор электролита, свободный от внешних связей. Вновь обратимся к гипотетическому невесомому замкнутому сосуду, который показан на рис. 14.1, а. Его объем выберем таким, чтобы сосуд вмещал 1 эквивалент электролита. При этом масса раствора в сосуде складывается из эквивалентных масс катионов и анионов, m_c и m_a , и массы растворителя m_0 :

$$m_s = m_c + m_a + m_0. \quad (14.1.7)$$

Движение иона внутри сосуда сопровождается встречным движением растворителя, который занимает объем, освобожденный ионом. Поэтому результирующая масса, которая переносится при движении эквивалента ионов, отличается от эквивалентной массы на величину массы растворителя в объеме, вытесненном эквивалентом ионов:

$$M_c = m_c - \rho_0 \varphi_c, \quad M_a = m_a - \rho_0 \varphi_a, \quad (14.1.8)$$

где M_c и M_a — результирующие эквивалентные массы катиона и аниона; ρ_0 — плотность чистого растворителя; φ_c и φ_a — эквивалентные ионные объемы, т. е. доли соответственно катиона и аниона в объеме растворителя φ_{ac} , который вытеснен эквивалентом электролита при его растворении в заданном количестве чистого растворителя (φ_{ac} — так называемый кажущийся эквивалентный объем [248]). Значения φ_c и φ_a для различных ионов при бесконечном разбавлении приведены в работах [247, 250].

В соответствии с (14.1.7) полная масса раствора m_s раскладывается на результирующие массы следующим образом:

$$m_s = M_c + M_a + M_0, \quad (14.1.9)$$

где

$$M_0 = m_0 + \rho_0 \varphi_{ac} \quad (14.1.10)$$

— масса, неподвижная относительно сосуда и, следовательно, движущаяся с той же скоростью, что и сосуд, т. е. со скоростью системы растворителя.

Пусть v_c , v_a и v_0 , \tilde{v}_c , \tilde{v}_a и \tilde{v}_0 — скорости катионов, анионов и сосуда в системе растворителя (без волны) и в лабораторной системе (с волной). Очевидно, $v_0 = 0$; \tilde{v}_0 — скорость системы растворителя в лабораторной системе:

$$\tilde{v}_c = \tilde{v}_0 + v_c, \quad \tilde{v}_a = \tilde{v}_0 + v_a. \quad (14.1.11)$$

Из неподвижности центра масс раствора следует

$$\tilde{v}_0 M_0 + \tilde{v}_c M_c + \tilde{v}_a M_a = 0. \quad (14.1.12)$$

Подставляя сюда (14.1.11) и учитывая (14.1.9), находим

$$\tilde{v}_0 = (-1/m_s)(v_c M_c + v_a M_a). \quad (14.1.13)$$

Пусть через электролит пропускается ток с плотностью

$$j = \Delta j \sin \omega t, \quad (14.1.14)$$

где t — время. Вычислим соответствующую этому току скорость \tilde{v}_0 . Используем соотношения:

$$v_i = E u_i, \quad E = j / \kappa, \quad \kappa = c \Lambda, \quad (14.1.15)$$

$$u_i = \lambda_i / F, \quad \lambda_i = \tau_i \Lambda, \quad m_s = \rho V, \quad V = 1/c,$$

где индекс i обозначает с либо a ; κ , Λ , λ_i — соответственно удельная, эквивалентная и ионная эквивалентная электропроводности раствора; c — концентрация электролита в эквивалентах; V — объем раствора, содержащий один эквивалент электролита (здесь — также объем рассматриваемого сосуда); ρ — плотность раствора; F — число Фарадея. Сочетание (14.1.13) — (14.1.15) приводит к искомому результату:

$$\tilde{v}_0 = (\Delta j / F \rho) M \sin \omega t, \quad (14.1.16)$$

где

$$M = \tau_a (m_a - \rho_0 \Phi_a) - \tau_c (m_c - \rho_0 \Phi_c) \quad (14.1.17)$$

— приведенная масса. Положительное значение \tilde{v}_0 соответствует смещению системы растворителя по направлению к катоду. В случае многокомпонентного электролита аналогичным путем приходим к формуле (14.1.16), в которой

$$M = \sum_q \tau_{aq} (m_{aq} - \rho_0 \Phi_{aq}) - \sum_p \tau_{cp} (m_{cp} - \rho_0 \Phi_{cp}). \quad (14.1.18)$$

В последнем случае приведенную массу M можно варьировать путем изменения пропорции, в которой составлен электролит. При определенных сочетаниях растворенных веществ масса M может быть сделана равной нулю (что является средством исключения ряда эффектов).

Движение системы растворителя (и гипотетического сосуда) происходит так, как если бы к единице объема раствора была приложена некоторая сила f ,

$$\rho \partial \tilde{v}_0 / \partial t = f. \quad (14.1.19)$$

Дифференцируя (14.1.16) по времени и сравнивая с (14.1.19), находим

$$f = \frac{\omega \Delta j M}{F} \cos \omega t. \quad (14.1.20)$$

С этой же силой раствор действует на предмет, препятствующий движению раствора (например, на дно закрепленного сосуда, перпендикулярное полю).

Рассмотрим теперь инерционное движение раствора вблизи поверхности диэлектрика, параллельной полю, например, вблизи стенки длинного канала, вдоль которого проходит переменный ток. При этом в уравнении (14.1.19) добавляется член, учитывающий вязкое торможение:

$$\rho \frac{\partial \tilde{v}_0}{\partial t} = f + \eta \frac{\partial^2 \tilde{v}_0}{\partial x^2}, \quad (14.1.21)$$

где η — динамическая вязкость раствора; x — расстояние от поверхности. Заменяя (14.1.20) выражением

$$f = \Delta f \exp i \omega t, \quad \Delta f = \omega \Delta j M / F, \quad (14.1.22)$$

будем искать решение уравнения (14.1.21) в виде $\tilde{v}_0 = y(x) \exp i\omega t$. Подстановка последнего равенства в (14.1.21) приводит к уравнению

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{i\omega}{\mu} y = -\frac{\Delta f}{\rho\mu}, \quad (14.1.23)$$

где $\mu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость раствора. Общее решение этого уравнения

$$y(x) = C_1 \exp \left[-\sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} (1+i)x \right] + C_2 \exp \left[\sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} (1+i)x \right] + \frac{1}{i\omega} \frac{\Delta f}{\rho}. \quad (14.1.24)$$

Определяя постоянные C_1 и C_2 из краевых условий $y(0) = 0$ и $y(\infty) < \infty$, находим

$$\tilde{v}_0(x) = \frac{\Delta f}{i\omega\rho} \left\{ 1 - \exp \left[-\sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} (1+i)x \right] \right\} \exp i\omega t. \quad (14.1.25)$$

На стенку канала действует касательная сила вязкого трения

$$g = -\eta \left. \frac{\partial \tilde{v}_0}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (14.1.26)$$

отнесенная к единице площади. Подстановка (14.1.25) и (14.1.22) в (14.1.26) дает формулу [251]

$$g = \sqrt{\omega\mu} \frac{\Delta j M}{F} \cos \left(\omega t + \frac{3}{4} \pi \right). \quad (14.1.27)$$

Сила g проявляется независимо от электрофоретической силы. При амплитуде тока $\Delta j = 1 \text{ а/см}^2$ в водных растворах электролитов максимальные амплитуды сил f и g имеют порядки соответственно 1 дин/см^3 и 10^{-3} дин/см^2 на частоте 1 кгц .

§ 14.2. ГЕНЕРИРОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

При анализе инерционных колебаний электролита электроды предполагались вынесенными за пределы свободно перемещающейся области электролита или за пределы свободно перемещающегося невесомого сосуда с электролитом. Однако если масса электродов мала, то их механический контакт с электролитом не меняет инерционного движения электролита. Электродом такого типа является, например, тонкая фольга, свободно плавающая на поверхности электролита. Второй такой же электрод может быть размещен в другом сосуде, который сообщается с сосудом первого электрода.

Вначале рассмотрим более простой случай, когда на частоте, равной частоте тока, электродные процессы себя не проявляют. Деформации электрода и приэлектродного слоя на частоте тока могут быть исключены выбором определенного потенциала электрода. Электрострикционная и тепловая деформации объема раствора, а также деформации, вызванные отклонениями от геометрической однородности поля, происходят с частотой, вдвое большей частоты тока. Поэтому их влияние заведомо отсутствует. Хотя исключение электродных процессов является до известной степени гипотетическим, оно позволяет теоретически выделить вклад объема электролита в генерирование ультразвука на частоте тока.

При пропускании переменного тока электролит вместе с плавающей фольгой свободно колеблется вдоль линий тока со скоростью \tilde{v}_0 , которая определяется формулой (14.1.16). В этих условиях ультразвук не возникает. В случае однородного поля скорость движения одинакова во всех точках электролита и электролит колеблется как одно целое.

Сообщим теперь дополнительно фольге колебания со скоростью $-\tilde{v}_0$. Поскольку все рассмотренные колебания малы, влияние дополнительного движения фольги на электролит не зависит от исходных колебаний электролита. В итоге фольга оказывается неподвижной, а в электролите возникает такой же ультразвук, который был бы вызван колебанием фольги на границе с неподвижным электролитом. Таким образом, прохождение переменного тока через границу электролита с неподвижным электродом сопровождается возбуждением ультразвуковых колебаний электролита вдоль линий тока.

Пусть электрод образует дно длинного цилиндрического сосуда, на противоположном конце которого созданы условия для поглощения звука (например, звук уходит в окружающее пространство, заполненное тем же электролитом). Тогда в сосуде распространяются бегущие волны от неподвижного электрода к открытому концу. В условиях бегущих волн при продольных колебаниях упругой среды, которой в данном случае является электролит, переменное давление пропорционально скорости продольного смещения v :

$$p = \zeta v, \quad (14.2.1)$$

где

$$\zeta = \rho \vartheta \quad (14.2.2)$$

— удельное акустическое сопротивление среды; ρ — ее плотность; ϑ — скорость звука в среде ($\vartheta = \sqrt{Y/\rho}$, Y — эффективный модуль упругости среды). В нашем случае $v = -\tilde{v}_0$, или, в соответствии с (14.1.16),

$$v = -\frac{\Delta j}{F} M \sin \omega t. \quad (14.2.3)$$

Подставляя это в (14.2.1) и учитывая (14.1.17), находим давление на границе электрода с электролитом (вклад объема электролита):

$$p_0 = -\Delta p_0 \sin \omega t, \quad (14.2.4)$$

где

$$\Delta p_0 = \frac{\vartheta \Delta j}{F} M = \frac{\vartheta \Delta j}{F} [\tau_a(m_a - \rho_0 \varphi_a) - \tau_c(m_c - \rho_0 \varphi_c)] \quad (14.2.5)$$

— амплитуда давления. Для воды при 25°C $\vartheta = 1,50 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$, $\zeta = 1,50 \cdot 10^5 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$. При $\Delta j = 1 \text{ а/см}^2$ величина Δp_0 имеет порядок 10 дин/см^2 ; для разбавленного раствора Na_2SO_4 ($M = +10 \text{ г/экв}$) расчет по формуле (14.2.5) дает $\Delta p_0 = 16 \text{ дин/см}^2$. С увеличением концентрации водных растворов электролитов скорость звука в них отклоняется от указанного значения, во многих случаях в сторону возрастания, пропорционально концентрации [252].

Акустические сопротивления сосуда и твердых электродов на порядок выше, чем у жидкого раствора. Например, для кварца (плотность $2,65 \text{ г/см}^3$) $\vartheta = 5,71 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$, $\zeta = 15,3 \cdot 10^5 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$. Поэтому в первом приближении их можно считать абсолютно жесткими по отношению к раствору — при этом допущении и получена формула (14.2.5). Влияние упругости цилиндрического сосуда может быть практически исключено увеличением его радиуса. Влияние упругости электрода полностью исключено, если электрод выполнен в виде мембраны, делящей сосуд на две одинаковые части, заполненные электролитом. Если через обе стороны мембраны в электролит проходят одинаковые переменные токи, то волны звука распространяются от нее симметрично в обоих направлениях и ее смещение равно нулю, т. е. она ведет себя, как абсолютно жесткий электрод. В рассмотренном режиме волны давления с максимальным значением (14.2.5) движутся от электрода со скоростью ϑ . Длина волны $\lambda = 2\pi\vartheta/\omega$, где $\omega/2\pi$ — частота тока.

§ 14.3. ГЕНЕРИРОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭЛЕКТРОДЕ

Определим вклад электродных процессов в генерирование ультразвука. За счет смещения системы растворителя электролит надвигается на фольгу со скоростью \tilde{v}_0 (§ 14.2), $\tilde{v}_0 > 0$ либо $\tilde{v}_0 < 0$ для фольги, являющейся соответственно катодом либо анодом. Вначале будем считать фольгу поляризуемым электродом. При потенциалах отрицательнее точки нулевого заряда ионная обкладка двойного слоя образована катионами (в простейшем случае, когда нет специфической адсорбции). В этих условиях протекание переменного тока через электролит сопровождается вхождением катионов в двойной слой и выходом их оттуда. При достаточно малой плотности тока состояние поверхности электрода (потенциал) и приэлектродного слоя электролита (состав) можно считать неизменными. Им в этих условиях соответствуют определенные парциальные эквивалентные объемы катиона: V_{ce} в двойном слое и V_{cs} в объеме электролита. Переход одного эквивалента катионов из объема электролита на поверхность электрода приводит к увеличению совокупного объема приэлектродного слоя (включающего нейтральный раствор и ионную обкладку) на величину $V_{ce} - V_{cs}$. В результате электрод в виде фольги приобретает дополнительную скорость

$$\tilde{v}_e = \frac{i}{F} (V_{ce} - V_{cs}) = \frac{\Delta j}{F} (V_{ce} - V_{cs}) \sin \omega t, \quad (14.3.1)$$

которая, как и \tilde{v}_0 , положительна при движении фольги от электролита.

Ультразвук появляется только после закрепления электрода. Скорости (14.3.1) соответствует компонента давления (вклад электродного процесса):

$$p_e = -\Delta p_e \sin \omega t, \quad (14.3.2)$$

$$\Delta p_e = \frac{\Phi \Delta j}{F} \rho (V_{ce} - V_{cs}). \quad (14.3.3)$$

Полное давление на электрод в режиме бегущих волн составляет

$$p = p_0 + p_e = -\Delta p \sin \omega t, \quad (14.3.4)$$

$$\Delta p = \frac{\Phi \Delta j}{F} [\tau_a (m_a - \rho_0 \varphi_a) - \tau_c (m_c - \rho_0 \varphi_c) + \rho (V_{ce} - V_{cs})]. \quad (14.3.5)$$

Природа вкладов p_0 и p_e различна: p_0 — результат смещения ионов в неподвижном растворителе; p_e — результат смещения всего раствора (в том числе растворителя).

В достаточно разбавленных растворах $V_{sc} = \varphi_c$ и $\rho = \rho_0$. Тогда из (14.3.3) и равенства $\tau_c + \tau_a = 1$ следует

$$\Delta p = \frac{\Phi \Delta j}{F} [\tau_a m_a - \tau_c m_c + \rho_0 (V_{ce} - \tau_a \varphi_{ac})], \quad (14.3.6)$$

где $\varphi_{ac} = \varphi_a + \varphi_c$ — эквивалентный объем растворенного электролита, известный из dilatометрических измерений. Не известно только V_{ce} , которое, таким образом, может быть определено путем измерения Δp .

В разбавленных электролитах разность $V_{ce} - V_{cs}$ не зависит от свойств аниона. Поэтому она может быть исключена путем последовательного измерения Δp в двух электролитах с общим катионом, например, NaF ($M = -10$ г/экв при 25° C) и Na₂SO₄ ($M = +10$ г/экв при 25° C).

Аналогично рассматривается случай, когда потенциал электрода расположен положительнее точки нулевого заряда и ионная обкладка двойного слоя образована анионами с парциальными эквивалентными объемами V_{ae} в двойном слое и V_{as} в объеме электролита. При катодном направлении тока (катодный полупериод синусоиды) вместо перехода катиона из объема на

поверхность в данных условиях происходит переход аниона с поверхности в объем. В результате этого совокупный объем приэлектродного слоя уменьшается на величину $V_{ae} - V_{as}$, и формула (14.3.1) заменяется следующей:

$$\tilde{v}_e = -\frac{j}{F} (V_{ae} - V_{as}) = -\frac{\Delta j}{F} (V_{ae} - V_{as}) \sin \omega t. \quad (14.3.7)$$

Соответственно амплитуда полного давления в случае однокомпонентного электролита составляет:

$$\Delta p = \frac{\Phi \Delta j}{F} [\tau_a (m_a - \rho_0 \Phi_a) - \tau_c (m_c - \rho_0 \Phi_c) - \rho (V_{ae} - V_{as})]. \quad (14.3.8)$$

В этих же условиях для двухкомпонентного электролита, включающего две соли (индексы 1 и 2) с общим анионом, получаем, согласно (14.1.18):

$$\Delta p = \frac{\Phi \Delta j}{F} [\tau_a (m_a - \rho_0 \Phi_a) - \tau_{c1} (m_{c1} - \rho_0 \Phi_{c1}) - \tau_{c2} (m_{c2} - \rho_0 \Phi_{c2}) - \rho (V_{ae} - V_{as})]. \quad (14.3.9)$$

Упрощение этой формулы,

$$\Delta p = -\frac{\Phi \Delta j}{F} \rho V_{ae}, \quad (14.3.10)$$

достигается путем выбора определенного соотношения между концентрациями c_1 и c_2 компонентов электролита так, чтобы сумма остальных членов правой части (14.3.9) обратилась в нуль:

$$\frac{c_1}{c_1 + c_2} = \frac{\lambda_{c2} (m_{c2} - \rho_0 \Phi_{c2}) - \lambda_a (m_a - \rho_0 \Phi_a) - \rho (\lambda_{c2} + \lambda_a) V_{as}}{\lambda_{c2} (m_{c2} - \rho_0 \Phi_{c2}) - \lambda_{c1} (m_{c1} - \rho_0 \Phi_{c1}) - \rho (\lambda_{c2} - \lambda_{c1}) V_{as}}. \quad (14.3.11)$$

Для разбавленного раствора ($V_{as} = \Phi_a$, $\rho = \rho_0$):

$$\frac{c_1}{c_1 + c_2} = \frac{\lambda_{c2} (m_{c2} - \rho_0 \Phi_{ca2}) - \lambda_a m_a}{\lambda_{c2} (m_{c2} - \rho_0 \Phi_{ca2}) - \lambda_{c1} (m_{c1} - \rho_0 \Phi_{ca1})}, \quad (14.3.12)$$

если выполнены неравенства

$$\lambda_{c1} (m_{c1} - \rho_0 \Phi_{ca1}) < \lambda_a m_a < \lambda_{c2} (m_{c2} - \rho_0 \Phi_{ca2}). \quad (14.3.13)$$

В качестве примера рассмотрим водные растворы солей с общим анионом F⁻ при 25° С. Для iF (соль 1) и NaF (соль 2) условие (14.3.13) выполняется: $0,38 < 1,05 < 1,33$ ($10^3 \text{ г} \cdot \text{см}^2 / \text{ом} \cdot \text{экв}^2$); $c_1 / (c_1 + c_2) = 0,29$, например, $0,29 \text{ N LiF} + 0,71 \text{ N NaF}$. Для LiF (соль 1) и KF (соль 2) аналогично находим: $0,38 < 1,05 < 2,39$; $c_1 / (c_1 + c_2) = 0,67$. Для NaF (соль 1) и KF (соль 2) условие (14.3.13) не выполняется; составить скомпенсированный электролит из этих солей в данных условиях невозможно.

В случае двухкомпонентного электролита с общим катионом в соотношениях (14.3.11) — (14.3.13) необходимо поменять местами индексы c и a .

Перейдем теперь к случаю неполяризуемого электрода. Пусть катионы металла обратимо разряжаются на катоде из того же металла и амплитуда переменного тока настолько мала, что потенциал электрода практически не отклоняется от своего первоначального равновесного значения. В этих условиях V_{ce} в формуле (14.3.5) должно быть заменено на V_m — объем одного эквивалента металла. Кроме того, в отличие от адсорбции на поляризуемом электроде электроосаждение металла сопровождается заметным изменением температуры приэлектродной области, которое определяется коэффициентом Пельтье Π . Выделяющееся тепло увеличивает объем пограничных слоев электрода и электролита на некоторую величину V_{Π} , отнесенную к одному эквиваленту количества электричества (используемые частоты до-

статочны высоки, чтобы колебания температуры были локализованы вблизи поверхности электрода).

Если электродом служит тонкая мембрана, работающая двумя сторонами, то ее вклад в V_{II} пренебрежимо мал по сравнению с вкладом раствора. При этом на каждой стороне электрода

$$V_{II} = PF\beta/\zeta\rho, \quad (14.3.14)$$

где β — коэффициент кубического теплового расширения раствора, ζ и ρ — удельная теплоемкость и плотность раствора. Если электрод представляет собой пластину, закрепленную по периметру, то на рабочей ее стороне

$$V_{II} = PF \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\kappa}{\zeta_m \rho_m} \frac{1}{1+\tau} + \frac{\beta}{\zeta\rho} \frac{\tau}{1+\tau} \right), \quad (14.3.15)$$

где τ учитывает распределение тепла между раствором и электродом (§ 10.4); κ и ν — коэффициент линейного теплового расширения и коэффициент Пуассона электрода; ζ_m и ρ_m — удельная теплоемкость и плотность электрода. Таким образом, для неполяризуемого электрода в однокомпонентном электролите

$$\Delta p = (\theta \Delta j / F) [\tau_a (m_a - \rho_0 \varphi_a) - \tau_c (m_c - \rho_0 \varphi_c) + \rho (V_m - V_{cs} + V_{II})]. \quad (14.3.16)$$

Величина ρV_{II} мала по сравнению с ρV_m , имеет порядок 0,1 г/эв.

§ 14.4. ДИФФУЗИОННЫЕ ВОЛНЫ У ЭЛЕКТРОДА

Пусть на границе электрод—электролит периодически адсорбируется и десорбируется некоторое вещество, присутствующее в объеме электролита и доставляемое к электроду путем диффузии. Рассмотрим случай, когда это вещество электронейтрально. Например, происходит адсорбция органических молекул на поляризуемом электроде при изменении потенциала электрода. В этих условиях к рассмотренным уже процессам переноса массы добавляется диффузия.

Перенос массы за счет диффузии складывается из двух компонент.

1. Объемная компонента. Плотность количества движения (на единицу объема раствора) составляет

$$\mu(x, t) = (m - \rho V_{ns}) q(x, t), \quad (14.4.1)$$

где $q(x, t)$ — поток диффундирующего вещества на расстоянии x от электрода в момент времени t ; m — масса моля вещества; V_{ns} — парциальный молярный объем этого вещества в растворе; ρ — плотность раствора. Использование параметра V_{ns} связано с допущением о том, что относительное изменение концентрации вещества в процессе его диффузии мало либо мала исходная концентрация вещества.

2. Поверхностная компонента. Вызвана изменением парциального объема вещества при его адсорбции. Столб раствора, опирающийся на единицу площади электрода, отодвигается от электрода со скоростью

$$-\tilde{v}_a = (V_{na} - V_{ns}) q(0, t), \quad (14.4.2)$$

где V_{na} — парциальный молярный объем вещества на поверхности в адсорбированном состоянии.

Рассмотрим вначале объемную компоненту. На единицу объема раствора в приэлектродном слое действует сила

$$\psi = \partial \mu / \partial t. \quad (14.4.3)$$

Приэлектродный слой оказывает на электрод давление

$$p_v = \int_0^{\infty} \psi dx = \int_0^{\infty} \frac{\partial \mu}{\partial t} dx, \quad (14.4.4)$$

где интеграл фактически берется по толщине приэлектродного диффузионного слоя, в котором сосредоточено изменение концентрации.

Поток вещества определяется законом Фика:

$$q(x, t) = D \frac{\partial c}{\partial x}(x, t), \quad (14.4.5)$$

где $c(x, t)$ — концентрация вещества; D — его коэффициент диффузии. Объединяя (14.4.1), (14.4.3) и (14.4.5), находим

$$\psi = D(m - \rho V_{ns}) \frac{\partial^2 c}{\partial x \partial t}. \quad (14.4.6)$$

Интегрируя это выражение по x и учитывая, что за пределами диффузионного слоя $dc/dt = 0$, приходим, в соответствии с (14.4.4), к формуле

$$p_v = D(m - \rho V_{ns}) \frac{\partial c}{\partial t}(0, t). \quad (14.4.7)$$

Любопытно, что давление p_v , которое формируется по всей толщине диффузионного слоя, совсем не зависит от распределения вещества в этом слое и определяется лишь скоростью изменения концентрации у поверхности электрода. Следовательно, p_v не зависит и от толщины диффузионного слоя.

Если задано периодическое изменение приэлектродной концентрации

$$c(0, t) = \Delta c \cos \omega t, \quad (14.4.8)$$

то из (14.4.7) следует

$$p_v = -\omega \Delta c D (m - \rho V_{ns}) \sin \omega t. \quad (14.4.9)$$

Пусть, например, $\Delta c = 10^{-5}$ моль/см³, $\omega/2\pi = 100$ кГц, $D = 10^{-5}$ см²/сек, $m - \rho V_{ns} = 10$ г/моль. Тогда амплитуда давления p_v составляет $\Delta p_v = 0,63 \cdot 10^{-4}$ дин/см², причем амплитуда поверхностной концентрации адсорбированного вещества равна $\Delta \Gamma = \Delta c \sqrt{D/2\omega} = 2,8 \cdot 10^{-11}$ моль/см².

Хотя диффузионный слой, в котором возникает сила инерции, расположен между электродом и электролитом, эту силу мы считали приложенной к электроду. Такой вывод точен, если электрод является абсолютно жестким (например, двусторонний электрод в виде фольги, § 14.2) либо если толщина слоя электролита над электродом значительно меньше, чем длина волны звука в электролите. В противном случае p_v распределяется между электродом и электролитом, причем основная часть p_v приходится на твердый электрод, поскольку его сжимаемость ниже, чем у жидкого электролита.

Давление p_a на электрод, обусловленное поверхностным процессом, рассчитывается из величины скорости \tilde{v}_a по формуле (14.2.1). При изменении c по закону (14.4.8) в (14.4.2) следует подставить

$$q(0, t) = D \frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = -\Delta c \sqrt{\omega D} \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right). \quad (14.4.10)$$

В данных условиях Δp_a имеет тот же порядок, что Δp_v , определяемое соотношением (14.2.5). При этом $\Delta p_a \gg \Delta p_v$.

§ 14.5. ТИПЫ КОЛЕБАНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТА ВБЛИЗИ ЭЛЕКТРОДА

Переменный ток в электролите и процессы на электроде возбуждают колебания электролита так, как если бы электрод двигался навстречу неподвижному электролиту со скоростью $v = -(\tilde{v}_0 + \tilde{v}_e + \tilde{v}_a)$. Компоненты \tilde{v}_0 , \tilde{v}_e и \tilde{v}_a вычислены в предыдущих параграфах. При заданном переменном токе

$$v = \Delta v \sin \omega t, \quad (14.5.1)$$

где Δv — известная амплитуда.

Давление на электрод зависит от v и от геометрии приэлектродного пространства. Рассмотрим три случая: 1) электролит со свободной поверхностью, параллельной электроду и удаленной от него на расстояние $H_1 \ll \lambda/2\pi$, где λ — длина волны звука в электролите; 2) электролит, заключенный между параллельными электродом и поглотителем звука с расстоянием между ними $H_2 \gg \lambda/2\pi$; 3) электролит, заключенный между двумя одинаковыми параллельными электродами с расстоянием между ними $H_3 = n\lambda/2$, где n — целое число, причем переменный ток пропускается между этими электродами.

В первом случае сжимаемость электролита несущественна. Давление на электрод определяется как сила инерции от движения столба электролита с массой ρH (далее индексы у H опускаем):

$$p = \rho H \frac{\partial v}{\partial t}, \quad H \ll \lambda/2\pi, \quad (14.5.2)$$

или, при $v = \Delta v \sin \omega t$,

$$p = \rho H \omega \Delta v \cos \omega t, \quad H \ll \lambda/2\pi. \quad (14.5.3)$$

Во втором случае на электроде генерируются бегущие волны звука. Давление на электрод

$$p = \rho \partial v, \quad H \gg \lambda/2\pi, \quad (14.5.4)$$

или, при $v = \Delta v \sin \omega t$,

$$p = \rho \partial \Delta v \sin \omega t, \quad H \gg \lambda/2\pi. \quad (14.5.5)$$

В третьем случае в электролите возникают стоячие волны. Если на каждом электроде $v = \Delta v \sin \omega t$, то давление на одном из электродов составляет

$$p = 2\rho \partial \Delta v A \cos \omega t \quad (14.5.6)$$

в условиях высокой добротности системы Q . Коэффициент A зависит от Q и n , $A \approx Q$ при $n = 2$.

В случае, когда один из электродов является абсолютно жестким, а второй представляет собой тонкую мембрану, не оказывающую сопротивления перемещению раствора, второй электрод должен быть расположен в узле давления. Расстояние между электродами составляет в этом случае $(2n + 1)\lambda/4$. Пример реального выполнения такой системы показан на рис. 14.2. Центральный электрод 1 в виде мембраны зажат между торцами двух одинаковых стеклянных трубок 2 и 3, концы которых также закрыты металлическими мембранами 4 и 5. Электрод 1 подключен к одному полюсу генератора переменного тока 6, а электроды 4 и 5 — к другому полюсу. Вследствие симметрии центральная мембрана не смещается и выполняет роль абсолютно жесткого электрода. Мембраны 4 и 5 должны быть предварительно натянуты в виде плоскостей с тем, чтобы изменение их поверхностного натяжения не создавало поперечного смещения (опасности такого смещения нет, если одинаковый у всех электродов средний потенциал совмещен с нулем эстанса). Электроды 4 и 5 могут быть заменены непроводящими мем-

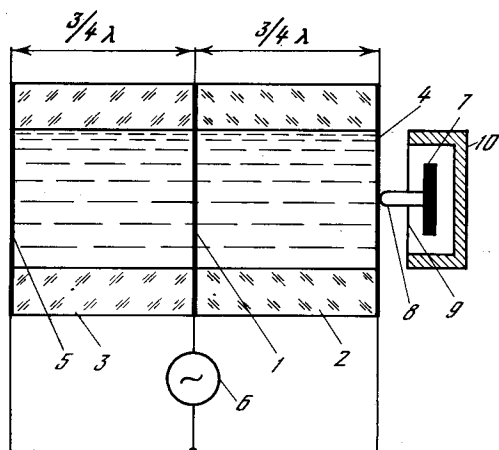


Рис. 14.2

Рис. 14.2. Симметричная кювета для генерирования стоячих волн ультразвука в электролите переменным током

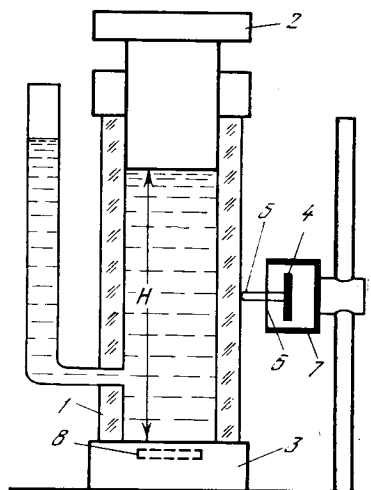


Рис. 14.3

Рис. 14.3. Кювета с переменным расстоянием H между электродами

- 1 — сосуд;
- 2 — подвижный электрод;
- 3 — неподвижный электрод;
- 4 — пьезоэлемент;
- 5 — ось;
- 6 — мембрана;
- 7 — экран;
- 8 — преобразователь

Рис. 14.4. Кюветы для генерирования ультразвука двумя электродами в одном направлении

- а — цилиндрическая кювета;
- б — коническая кювета;
- 1, 2 — электроды;
- 3 — стенка;
- 4 — сосуд;
- 5 — генератор

(Расстояние между электродами $\lambda/2$)

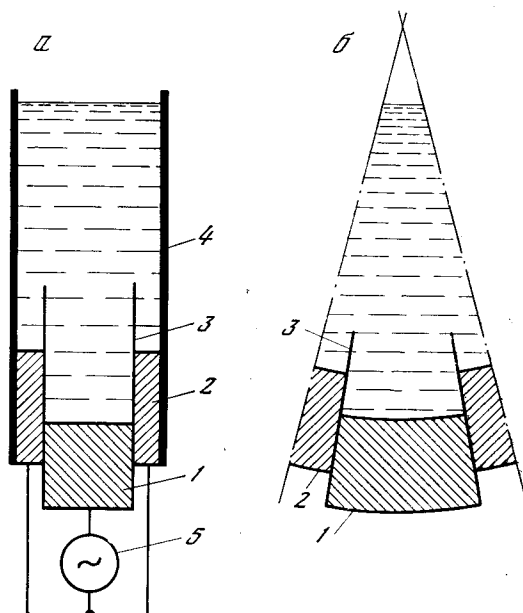


Рис. 14.4

бранами, если трубки 2 и 3 снабжены сифонами для подвода тока извне. Регистрирующая система состоит из скрепленных между собой пьезоэлемента 7 и оси 8, подвешенных на мембране 9. Экран 10 и мембрана защищают пьезоэлемент от наводок. Длина пьезоэлемента выбирается такой, чтобы одна из его резонансных частот совпадала с частотой установившихся колебаний электролита в кювете. При сборке устройства момент касания оси 8 с мембраной 4 определяется по установлению электрического контакта между этими деталями. Чрезмерное продавливание мембраны 4 предотвращается благодаря гибкости мембраны 9.

На рис. 14.3 показана кювета, в которой расстояние между электродами плавно регулируется путем перемещения одного из электродов. Это позволяет настроить электролитическую систему на фиксированную резонансную час-

тоту пьезоэлемента. Для регистрации звуковых колебаний электролита достаточно привести ось пьезоэлемента в соприкосновение со стенкой сосуда. С разбавлением электролита заметно возрастает фон, обусловленный действием электрофоретической силы на стенки сосуда.

В рассмотренных случаях электроды расположены друг против друга и их поверхности смещаются в одинаковой фазе при прохождении переменного тока между электродами. На рис. 14.4 показано иное расположение, при котором оба электрода излучают звук в одном направлении, а их поверхности колеблются в противофазе, т. е. смещаются в противоположных направлениях в один и тот же момент времени [253].

§ 14.6. ПРИСОЕДИНЕННАЯ МАССА ЭЛЕКТРОДА

Рассмотрим гидродинамическое влияние электролита на колебания электрода. При периодическом изменении поверхностного натяжения изгибные колебания надменискового электрода происходят перпендикулярно поверхности жидкого раствора, который, таким образом, оказывает некоторое сопротивление этим колебаниям. Поскольку амплитуда колебаний электрода Δx_e мала, то сила сопротивления может быть представлена в виде суммы двух членов

$$f_e = a \frac{dx_e}{dt} + m_c \frac{d^2 x_e}{dt^2}, \quad (14.6.1)$$

где x_e — координата в направлении движения. Первый член — сила вязкого торможения, описываемая законом Стокса с коэффициентом a , зависящим от формы тела, движущегося в жидкости. Второй член — сила инерции, обусловленная ускорением невязкой жидкости в окрестности тела, движущегося с ускорением. Кинетическая энергия жидкости со сложным распределением скоростей эквивалентна энергии некоторой массы m_c , которая перемещалась бы со скоростью движущегося тела. Величина m_c называется присоединенной массой твердого тела. Она позволяет приравнять поступательное движение тела в невязкой жидкости к движению того же тела в пустоте, но с массой, которая превышает истинную на m_c .

Сравним оба члена по величине в условиях измерения эстанса: размер электрода 1 см, частота $\omega/2\pi = 1$ кГц, амплитуда прогиба $\Delta x_e = 10^{-9}$ см. С целью упрощения заменим электрод сферой с радиусом $r_e = 0,5$ см. Для сферы [254]: $a = 6\pi\eta r_e$, где η — динамическая вязкость; $m_c = \frac{2}{3}\pi r_e^3 \rho$, где ρ — плотность жидкости. При $x_e = \Delta x_e \sin \omega t$

$$f_e = \Delta f_{e1} \cos \omega t - \Delta f_{e2} \sin \omega t, \quad (14.6.2)$$

где $\Delta f_{e1} = a\omega\Delta x_e$, $\Delta f_{e2} = m_c\omega^2\Delta x_e$. Используя указанные значения, находим для воды при 20° С в случае полностью погруженной сферы, колеблющейся с амплитудой Δx_e : $\Delta f_{e1} = 0,59 \cdot 10^{-6}$ дин, $\Delta f_{e2} = 1,03 \cdot 10^{-2}$ дин. С ростом частоты этот разрыв возрастает. Таким образом, в условиях измерений эстанса сила вязкого трения пренебрежимо мала и практически не оказывает влияния на результаты измерений — можно считать, что электрод колеблется в контакте с невязкой жидкостью.

Это подтверждается на опыте. Во многих случаях, когда зависимость эстанса от температуры весьма слаба (например, Cd, Sn в 0,01 N NaF и др.) быстрый нагрев электролита от 20 до 80° С не приводит к существенному изменению регистрируемого сигнала несмотря на уменьшение вязкости электролита в 3 раза.

Отсутствие влияния вязкого трения позволяет приблизить вспомогательный электрод к основному, не опасаясь демпфирования колебаний основного электрода (рис. 14.5, а). Пусть, например, электроды имеют форму дис-

ков с радиусом r и зазор между дисками, заполненный жидким электролитом, равен h . Основной электрод колеблется, вспомогательный неподвижен. В этих условиях присоединенная масса основного электрода, рассчитанная из кинетической энергии деформирующегося слоя жидкости, составляет

$$m_c = m_0 \left[\frac{1}{8} \left(\frac{r}{h} \right)^2 + \frac{1}{3} \right], \quad (14.6.3)$$

где $m_0 = \pi r^2 h \rho$ — масса жидкости в зазоре. Пусть, например, $r = 2$ мм, $h = 0,2$ мм, $\rho = 1$ г/см³. Тогда $m_c = 3,22 \cdot 10^{-2}$ г. Если основной электрод —

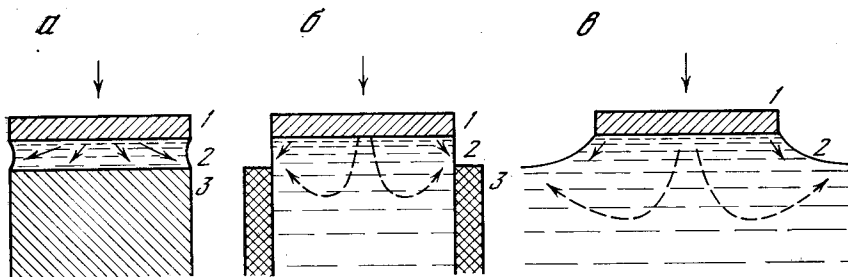


Рис. 14.5. Траектории частиц электролита при колебаниях электрода

a — над параллельным вспомогательным электродом; $б$ — над несмачиваемой рамкой; $в$ — над свободной поверхностью электролита; 1 — надменисковый электрод; 2 — жидкий электролит; 3 — вспомогательный электрод (a), несмачиваемая рамка ($б$); скорости движения соответствуют длине сплошных стрелок

платиновый диск толщиной 0,3 мм, то его масса $m_e = 16,1 \cdot 10^{-2}$ г, т. е. при таком малом зазоре все еще сохраняется неравенство $m_c \ll m_e$.

Система электрод—пьезоэлемент с L-образным надменисковым электродом характеризуется слабой зависимостью резонансных параметров от массы электрода при ее изменении в несколько раз (§ 12.2). В этих условиях допустимо увеличение присоединенной массы до значения, превышающего собственную массу электрода, $m_c > m_e$. Таким образом, существует резерв дальнейшего — по сравнению с рассмотренным примером — уменьшения зазора между основным и вспомогательным электродами. Последнее же позволяет уменьшить (если есть в том необходимость) влияние некоторых объемных эффектов: периодического теплового расширения электролита, давления на электрод за счет движения носителей тока в электролите.

Рассмотрим колебания электрода над электролитом, заключенным в несмачиваемую рамку (§ 12.3, рис. 14.5, б). Если столб электролита внутри рамки достаточно высок и обладает большой массой либо если рамка закрыта снизу, то деформируется только мениск под электродом. Границы мениска раздвигаются так же, как и в зазоре между двумя электродами (рис. 14.5, а). Однако траектории смещения электролита захватывают также внутреннюю область рамки. Сечение, по которому электролит движется к периферии электрода, здесь больше, а скорость движения соответственно меньше, чем в случае зазора между электродами. По этой причине присоединенная масса электрода в случае рамки меньше, чем в случае зазора. При этом формула (14.6.3) может быть использована для приближенной оценки сверху (такая оценка эффективна при $r \lesssim h$). Еще меньше присоединенная масса электрода в случае свободной поверхности электролита (рис. 14.5, в). Если плоскость электрода опущена до уровня этой поверхности (мениск отсутствует), то присоединенная масса колеблющегося электрода равна половине ее значения для полностью погруженного электрода в виде пластины с тем же контуром.

Кроме вопроса о гидродинамическом сопротивлении, который мы рассматривали, с понятием о присоединенной массе электрода оказывается непосредственно связанным вопрос о давлении на электрод при прохождении переменного тока. Ранее (§ 14.2, § 14.5) мы видели, что это давление возникает за счет движения электролита по нормали к поверхности электрода. Если диаметр столба электролита над электродом фиксирован (например, электролит находится в цилиндре, дно которого служит электродом) и высота столба мала по сравнению с длиной волны звука, то электролит смещается как одно целое. В этих простейших условиях присоединенная масса m_c равна массе электролита. Формула (14.5.2) для давления p записывается в виде $p = (m_c/S) dv/dt$ (где S — площадь электрода) или

$$G_c = m_c \frac{dv}{dt}, \quad (14.6.4)$$

где G_c — сила, действующая на электрод. Уравнение (14.6.4) приобретает самостоятельный смысл в условиях, когда m_c не совпадает с массой всего электролита, например, электрод не скреплен с сосудом и его поверхность движется в свободном электролите. Выше были выделены два механизма, ответственные за давление на электрод при прохождении тока: 1) инерционное движение электролита вдоль линий тока навстречу неподвижному электроду; 2) увеличение толщины поверхностного слоя и за счет этого движение поверхности электрода навстречу всему электролиту (а не только его области, охваченной током). Присоединенные массы m_{c0} и m_{cs} , соответствующие этим двум механизмам, в общем случае различны. Это видно на примере электролита в зазоре между электродами (рис. 14.5, а).

По первому механизму на оба электрода действует сила, не превышающая (точного равенства нет из-за свободной поверхности мениска) величину $fU_0 = m_0 d\tilde{v}_0/dt$, где U_0 и m_0 — объем и масса электролита в зазоре; \tilde{v}_0 и f определены формулами (14.1.16) и (14.1.20). Эта сила распределяется между двумя электродами поровну, откуда $m_{c0} < m_0/2$. Второй механизм дает массу m_{cs} , которая определяется формулой (14.6.3).

Массы m_{c0} и m_{cs} совпадают в тех системах, где движение электролита навстречу неподвижному электроду механически эквивалентно движению электрода навстречу неподвижному (на бесконечности) электролиту с плотностью тока, одинаковой во всех точках. К таким системам относится надменисковый электрод с несмачиваемой рамкой (рис. 14.5, б), а также упоминавшийся выше цилиндр, заполненный электролитом и закрытый с одного конца электродом. В случае электрода, расположенного над свободной поверхностью электролита (рис. 14.5, в), массы m_{c0} и m_{cs} различны из-за неравномерного распределения тока в электролите.

В общем случае, когда присоединенные массы электрода m_{c0} и m_{cs} различны, сила G_c , действующая на электрод при прохождении переменного тока, дается формулой

$$G_c = -m_{c0} \frac{d\tilde{v}_0}{dt} - m_{cs} \left(\frac{d\tilde{v}_e}{dt} + \frac{d\tilde{v}_a}{dt} \right); \quad (14.6.5)$$

скорости \tilde{v}_0 , \tilde{v}_e и \tilde{v}_a определены в § 14.1—§ 14.4.

При тепловом моделировании поверхностного натяжения плотность калибровочного электролита может несколько отличаться от плотности основного раствора (глава 10). Чтобы разница в присоединенных массах не отразилась на результате, целесообразно при такой калибровке использовать электроды достаточной толщины, что увеличивает собственную массу электрода (и уменьшает амплитуду его колебаний при фиксированном измеряемом сигнале). Например, для 0,2 М ферроцианидного калибровочного электролита при размерах рабочей грани надменискового платинового

электрода 5×10 мм приемлема толщина 0,3 мм. Это подтверждается совпадением результатов моделирования в 0,2 и 0,1 М калибровочных электролитах. При малой толщине электрода увеличить его массу можно, изготавливая его с отогнутым концом (рис. 12.1), играющим роль груза. Отношение присоединенной массы к массе электрода снижается также при уменьшении рабочей грани.

§ 14.7. ДАВЛЕНИЕ НА ЭЛЕКТРОД В УСЛОВИЯХ ИЗМЕРЕНИЯ ЭСТАНСА

К переменному давлению на электрод приводят различные процессы на электроде и в электролите. Рассмотренные выше движения электролита создают давление с частотой переменного тока. Электрострикция и тепловое расширение электролита приводят к давлениям на удвоенной частоте поля и тока в электролите, если среднее значение поля в электролите равно нулю. Первый эффект не зависит от концентрации электролита. Второй и третий эффекты усиливаются с ростом удельного сопротивления электролита при разбавлении. Сопоставим смещения Δx электролита, обусловленные этими эффектами на примере водного раствора 0,001 N NaF при 20° С ($M = -10$ г/экв), при амплитуде тока $\Delta j = 0,01$ а/см² и частоте смещения 4 кГц, чему соответствуют частоты тока: 4 кГц для первого эффекта и 2 кГц для двух других эффектов.

1. Согласно (14.1.16), смещение электролита за счет движения носителей тока составляет

$$\Delta x_0 = -\Delta j M / F \omega. \quad (14.7.1)$$

Подставляя численные значения, находим амплитуду смещения $\Delta x_0 = 0,41 \cdot 10^{-10}$ см. Смещение Δx_s , обусловленное поверхностными процессами (§ 14.3), имеет тот же порядок.

2. Относительное изменение линейного размера при электрострикции составляет

$$\Delta \xi_e = 1/3 R \Delta E^2 = 1/3 R \Delta j^2 r^2; \quad (14.7.2)$$

$\Delta E = r \Delta j$ — амплитуда напряженности поля E в электролите с удельным сопротивлением r ; здесь $r = 0,95 \cdot 10^4$ ом·см и $\Delta E = 95$ в/см. Для слабых полей ($E < 10^5$ в/см) $R = 2 \cdot 10^{-15}$ см²/в² [255]. Для нашего случая (14.7.2) дает $\Delta \xi_e = 0,63 \cdot 10^{-11}$. Принимая линейный размер деформирующейся области электролита равным 1 см, находим $\Delta x_e = 0,63 \cdot 10^{-11}$ см.

3. Амплитуда колебаний температуры $\Delta T = \Delta j^2 r / 2\omega \zeta_s \rho_s$ (§ 10.9). При 20° С коэффициент кубического расширения воды $\beta_\tau = 2,1 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹. Амплитуда относительного изменения линейного размера области, занятой электролитом, составляет

$$\Delta \xi_\tau = \frac{1}{3} \beta_\tau \Delta T = \frac{1}{6} \frac{\beta_\tau \Delta j^2 r}{\omega \zeta_s \rho_s}. \quad (14.7.3)$$

Для данных условий $\Delta T = 4,5 \cdot 10^{-6}$ град и $\Delta \xi_\tau = 3,2 \cdot 10^{-10}$. При линейном размере, равном 1 см, $\Delta x_\tau = 3,2 \cdot 10^{-10}$ см.

Сравнивая $\Delta \xi_e$ и $\Delta \xi_\tau$, видим, что при концентрациях выше 10^{-4} N в области звуковых частот влияние электрострикции пренебрежимо мало по сравнению с влиянием теплового расширения. Последнее в свою очередь сходit на нет при дальнейшем увеличении концентрации электролита. В разбавленных водных растворах эффект теплового расширения может быть полностью исключен путем измерений вблизи +4° С, где $\beta_\tau = 0$.

Сопоставим Δx_0 с деформацией электрода при изменении поверхностного натяжения γ . Возьмем для примера электрод из кадмия длиной $l = 1$ см

и толщиной $h = 0,5$ мм при значении эстанса $\partial\gamma/\partial q = 1$ в. При заданных ω и Δj находим $\Delta\gamma = (\partial\gamma/\partial q)\Delta q = (\partial\gamma/\partial q)\Delta j/\omega = 4,0$ дин/см. Статический прогиб конца электрода составляет $\Delta x_e = 3\Delta\gamma l^2/Yh^2$, где Y — модуль упругости ($0,62 \cdot 10^{12}$ дин/см² для кадмия). Отсюда $\Delta x_e = 0,78 \cdot 10^{-8}$ см. Таким образом, в одних и тех же условиях, близких к статическим, смещение электрода Δx_e , вызванное изменением γ , на два порядка больше, чем смещение электролита Δx_0 , вызванное прохождением соответствующего количества электричества. В динамических условиях, вблизи первой резонансной частоты электрода, такое соотношение между двумя факторами, раскachiвающими электрод, сохраняется.

На систему электрод—пъезоэлемент действуют две силы инерции: сила G_e за счет колебания массы электрода с амплитудой, близкой к Δx_e , и сила G_c за счет колебаний присоединенных масс m_{c0} и m_{cs} (§ 14.6) с амплитудами Δx_0 и Δx_s . Для простоты ограничимся случаем $m_{c0} = m_{cs} = m_c$, в котором сила G_c имеет тот же порядок, что и в более общем случае. Таким образом, пользуясь обозначением $\Delta x_c = \Delta x_0 + \Delta x_s$, находим для амплитуд:

$$\Delta G_e = \omega^2 m_e \Delta x_e; \quad \Delta G_c = \omega^2 m_c \Delta x_c. \quad (14.7.4)$$

Эти силы отличаются от сил давления, рассчитанных в § 14.2 и § 14.3 применительно к абсолютно жесткому электроду, поскольку надменисковый электрод является существенно гибким и жесткость системы электрод—пъезоэлемент незначительна. Масса электрода m_e может быть увеличена искусственно путем добавления груза к электроду, например, путем удлинения пластины и загиба ее свободного конца.

Из (14.7.4) следует $\Delta G_c/\Delta G_e = (m_c/m_e)(\Delta x_c/\Delta x_e)$. Согласно приведенным выше оценкам, отношения m_c/m_e и $\Delta x_c/\Delta x_e$ имеют порядки 1—0,1 и 0,01. Таким образом, отношение $\Delta G_c/\Delta G_e$ имеет порядок 0,01—0,001. Поэтому при использовании надменискового электрода результаты измерения эстанса не искажены влиянием инерционного движения электролита.

Сделанный вывод подтверждается многочисленными экспериментальными данными. Зависимости давления и эстанса от потенциала электрода существенно различны и в общем случае не обращаются в нуль одновременно. Это следует уже из того, что значительная компонента давления, связанная с переносом тока через электролит (§ 14.2), не зависит от потенциала электрода. Поскольку вклад давления в измеряемый сигнал заведомо меньше вклада натяжения при значениях эстанса порядка 1 в, то давление должно проявляться в первую очередь вблизи тех потенциалов, где амплитуда натяжения обращается в нуль (нули эстанса, $\gamma_q = 0$).

Чем больше отношение вклада давления к вкладу натяжения, тем на большее расстояние по оси потенциалов удаляется нуль суммарного сигнала от нуля эстанса. Отношение между вкладами давления и натяжения может быть многократно изменено путем варьирования некоторых параметров опыта. Увеличение толщины электрода либо введение ребер жесткости значительно уменьшает вклад натяжения, оставляя прежним вклад давления. Различно отношение вкладов при разных модах колебаний электрода, что соответствует разным частотам, а также при использовании участков L-образного электрода, находящихся на разном удалении от его свободного конца.

Изменение состава электролита и, следовательно, его приведенной массы M меняет давление на величину, соизмеримую с самим давлением. При заданном токе на поликристаллический электрод замена гладкой поверхности на шероховатую не меняет давления, связанного с переносом тока в электролите и с изменением объема приэлектродного пространства, однако значительно (в α/β раз, глава 9) уменьшает равнодействующую натяжения

(небольшое давление, связанное с деформацией неровностей поверхности натяжением, пропорционально эстансу и входит в состав вклада натяжения).

При изменении указанных параметров, опыты с надменисковым электродом, как правило, не обнаруживают существенного сдвига нуля и тем более изменения пропорций кривой эстанс—потенциал. На отсутствие посторонней компоненты сигнала, смещенной по фазе, указывают четкие нули эстанса в системах без запаздывания (кривая эстанс—потенциал доходит до нулевой линии). Погрешность, вносимая в измерение эстанса давлением, оценивается величиной смещения нуля, умноженной на $\gamma_{\text{эф}}$ (наклон кривой, близкий по порядку к единице). В условиях приведенных в настоящей работе осциллограмм эстанс—потенциал эта погрешность не превышает 0,01—0,03 в для надменискового электрода.

Заведомо свободен от погрешности, связанной с давлением, двусторонний электрод — пластина или натянутая лента, целиком погруженные в электролит и одинаково работающие двумя сторонами (§ 12.9). Переменные давления, действующие на обе стороны при протекании через них переменного тока, взаимно уравниваются. Амплитуды удлинений пластины, вызванных изменением натяжения γ и давления p , составляют соответственно

$$\Delta u_{\gamma} = \frac{2}{Y} \frac{\Delta \gamma}{h}, \quad \Delta u_p = \frac{2}{Y} \nu \Delta p, \quad \frac{\Delta u_p}{\Delta u_{\gamma}} = \nu h \frac{\Delta p}{\Delta \gamma}, \quad (14.7.5)$$

где Y , ν и h — модуль упругости, коэффициент Пуассона и толщина пластины (ленты). Для сравнения Δu_{γ} и Δu_p воспользуемся значениями $\Delta \gamma = 10 \text{ дин/см}$ и $\Delta p = 0,01 \text{ дин/см}^2$, которые отражают порядок амплитуд натяжения и инерционного давления электролита при $\Delta j = 0,01 \text{ а/см}^2$. При толщине $h = 0,1 \text{ см}$ и $\nu = 0,3$ находим $\Delta u_p / \Delta u_{\gamma} = 3 \cdot 10^{-5}$, т. е. давление практически не влияет на результат измерения натяжения с помощью двустороннего электрода.

Этот вывод сохраняется до значений $\Delta p = 1 \div 10 \text{ дин/см}^2$. Такие давления могут быть достигнуты во вспомогательных измерениях на удвоенной частоте тока в результате теплового расширения сильно разбавленного электролита, а также в результате втягивания его в приэлектродную область с высокой напряженностью поля. Применение ленты с $h = 10^{-3} \text{ см}$ снижает $\Delta u_p / \Delta u_{\gamma}$ еще на два порядка.

При регистрации эстанса двусторонний электрод используется для контрольных измерений в комплексе с надменисковым электродом. Для выделения эффектов, связанных с давлением, служат электроды специальной формы (§ 12.11).

§ 14.8. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКОГО ПРИЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА

Периодический нагрев электролита, вызванный переменным током, влечет за собой тепловые колебания электрода за счет передачи тепла от тонкого приэлектродного слоя электролита электроду. Это уже было использовано для теплового моделирования поверхностного натяжения (§ 10.9). Моделирование проводится в стационарных условиях. При этом концентрация электролита и, следовательно, его удельное сопротивление постоянны во времени и не зависят от расстояния до электрода. Толщина указанного слоя,

$$h = \sqrt{2D_{\tau}/\omega}, \quad (14.8.1)$$

убывает с частотой $\omega/2\pi$; $D_{\tau} = k/\zeta\rho$ — коэффициент температуропроводности жидкого электролита; k , ζ и ρ — коэффициент теплопроводности,

удельная теплоемкость и плотность электролита. Для воды при 25°C $D_\tau = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$. При частоте нагрева 10 кгц толщина h составляет $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Это на порядок меньше толщины диффузионного слоя в водных растворах при времени диффузии 1 сек .

Тепловые колебания электрода определяются джоулевым нагревом именно этого слоя, а не остального объема электролита. Поэтому нестационарное изменение концентрации электролита вблизи электрода влечет за собой изменение амплитуды колебаний электрода. Таким путем может быть определено количество адсорбированного на электроде электролита — по убыли его в приэлектродном слое. При определенных условиях могут быть исследованы также продукты электродного процесса и перенос компонентов электролита при прохождении тока.

Найдем связь между изменением концентрации электролита вблизи электрода и изменением амплитуды регистрируемых тепловых колебаний электрода. В § 10.9 было показано, что при периодическом нагреве электролита амплитуда температуры на границе электрода с электролитом ΔT_{mb} пропорциональна амплитуде ΔT_{sa} , которая установилась бы на этой границе, если бы электрод был теплоизолятором, $\Delta T_{mb} = K \Delta T_{sa}$. Коэффициент пропорциональности зависит от геометрии системы (толщина электрода) и частоты. При сильных и умеренных разбавлениях (вплоть до концентраций $0,1 N$) теплофизические свойства раствора практически совпадают со свойствами растворителя. В этих условиях K не зависит от состава раствора.

Пусть Δv — амплитуда показаний прибора, регистрирующего механические колебания электрода, вызванные переменной тепловой деформацией. Обозначим индексом 0 величины, относящиеся к стационарному состоянию приэлектродного слоя, когда концентрации компонентов электролита постоянны по его толщине. Величины без индекса относятся к нестационарному состоянию. Отношение $\Phi = \Delta v / (\Delta v)_0$ легко может быть измерено на опыте. Например, $(\Delta v)_0$ — показание прибора при стационарном среднем потенциале электрода, Δv — показание, снятое вскоре после вхождения среднего потенциала в область адсорбции. Из изложенного выше следует, что

$$\Phi = \Delta T_{sa} / (\Delta T_{sa})_0. \quad (14.8.2)$$

Займемся вычислением ΔT_{sa} и $(\Delta T_{sa})_0$. Пусть x — расстояние от электрода, $r(x)$ — удельное сопротивление электролита, соответствующее распределению концентрации в данный момент времени. Частоту нагрева $\omega/2\pi$ выберем достаточно высокой, чтобы за время измерения (несколько периодов), распределение концентрации не успело значительно измениться. Амплитуду плотности переменного тока Δj ограничим так, чтобы колебания потенциала электрода были малы и не искажали распределения концентрации, достигнутого изменением среднего потенциала. Мощность выделения тепла в единице объема электролита составляет

$$A(x, t) = j^2(t) r(x) = s \Delta j^2 r(x) e^{i\omega t}, \quad (14.8.3)$$

где коэффициент s зависит от формы тока ($s = 1/2$ в случае синусоиды).

Искомая компонента температуры электролита $T(x, t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_\tau \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{A}{\xi_0} \quad (14.8.4)$$

с крайними условиями

$$\frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = 0, \quad T(\infty, t) < \infty. \quad (14.8.5)$$

Подстановка

$$T(x, t) = y(x) e^{i\omega t} \quad (14.8.6)$$

приводит задачу к виду

$$d^2y/dx^2 + a^2y = \varphi(x), \quad (14.8.7)$$

$$\frac{dy}{dx}(0) = 0, \quad y(\infty) < \infty. \quad (14.8.8)$$

Здесь

$$\varphi(x) = \frac{s}{k} \Delta j^2 r(x), \quad a = \frac{1-i}{h}. \quad (14.8.9)$$

Общее решение уравнения (14.8.7):

$$y = C_1 e^{iax} + C_2 e^{-iax} + Y_0, \quad (14.8.10)$$

где C_1 и C_2 — произвольные постоянные; Y_0 — некоторое частное решение этого уравнения. Находим его методом вариации постоянных:

$$Y_0 = \frac{1}{2ia} \left[e^{iax} \int_0^x e^{-ia\xi} \varphi(\xi) d\xi - e^{-iax} \int_0^x e^{ia\xi} \varphi(\xi) d\xi \right]. \quad (14.8.11)$$

Первое условие (14.8.8) в сочетании с (14.8.10) дает $C_1 = C_2$, поскольку $dY_0/dx = 0$ при $x = 0$. Из второго условия (14.8.8) вытекает равенство нулю коэффициента при $\exp ia x$ в общем решении (14.8.10), где Y_0 должно быть раскрыто в соответствии с (14.8.11). Таким образом,

$$C_2 = C_1 = -\frac{1}{2ia} \int_0^\infty e^{-ia\xi} \varphi(\xi) d\xi. \quad (14.8.12)$$

Подставляя эти значения в (14.8.10) и полагая там $x = 0$, находим искомую амплитуду температуры $\Delta T_{sa} = y(0)$:

$$y(0) = -\frac{1-i}{2} h \int_0^\infty e^{-(1+i)\xi/h} \varphi(\xi) d\xi. \quad (14.8.13)$$

В стационарных условиях $\varphi(x) \equiv \varphi_0 = \text{const}$. Подставляя это в (14.8.13), находим стационарную амплитуду $(\Delta T_{sa})_0 = y_0$:

$$y_0 = \frac{i}{2} h^2 \varphi_0. \quad (14.8.14)$$

Для отношения $\Phi = y(0)/y_0$ получаем формулу

$$\Phi = (1+i) \theta \int_0^\infty e^{-(1+i)\theta\lambda} \frac{\varphi}{\varphi_0} d\lambda, \quad (14.8.15)$$

где введены: безразмерная переменная

$$\lambda = x/d \quad (14.8.16)$$

и отношение

$$\theta = d/h \quad (14.8.17)$$

толщины диффузионного слоя d к толщине теплового слоя h . При изменении приэлектродной концентрации некоторого вещества скачком толщина d определяется выражением

$$d = \sqrt{\pi D_c t}, \quad (14.8.18)$$

где t — время с момента скачка; D_c — эффективный коэффициент диффузии вещества, учитывающий миграцию в электрическом поле. Из (14.8.1) и (14.8.18) получаем

$$\theta = \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{D_c}{D_c} \omega t} \quad (14.8.19)$$

— при ступенчатом изменении концентрации θ возрастает как \sqrt{t} .

Применим формулу (14.8.15) к конкретному виду функции $\varphi(x)$. Пусть электролит состоит из двух компонентов с концентрациями $c_1(x, t)$,

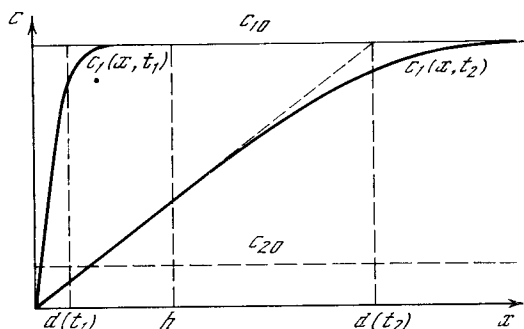


Рис. 14.6. Изменение концентрации c с расстоянием от электрода x и соотношение между толщинами теплового слоя h и диффузионного слоя d в разные моменты времени t_1 и t_2 после начала потребления вещества на электроде

$c_2(x, t)$ (в эквивалентах) и эквивалентными электропроводностями Λ_1, Λ_2 , которые в разбавленных растворах можно считать не зависящими от концентраций. Удельное сопротивление электролита

$$r = \frac{1}{c_1 \Lambda_1 + c_2 \Lambda_2}. \quad (14.8.20)$$

Стационарные значения c_1 и c_2 , равные их значениям в объеме раствора, обозначим c_{10} и c_{20} . Пусть в результате изменения потенциала электрода меняется только c_1 , тогда как $c_2 \equiv c_{20}$ (рис. 14.6). Введем безразмерную концентрацию u и параметр v :

$$u = c_1/c_{10}, \quad v = c_{20}\Lambda_2/c_{10}\Lambda_1. \quad (14.8.21)$$

Нестационарное и стационарное значения r принимают вид:

$$r = \frac{1}{c_{10}\Lambda_1} \frac{1}{u+v}, \quad r_0 = \frac{1}{c_{10}\Lambda_1} \frac{1}{1+v}. \quad (14.8.22)$$

Отсюда и из (14.8.9) следует

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{1+v}{u+v}, \quad (14.8.23)$$

$$\varphi = (1+i)\theta(1+v) \int_0^\infty e^{-(1+i)\theta\lambda} \frac{d\lambda}{u(\lambda)+v}. \quad (14.8.24)$$

Используем линейное представление концентрации в диффузионном слое:

$$u(\lambda) = \begin{cases} \lambda, & 0 \leq \lambda < 1, \\ 1, & \lambda > 1 \end{cases} \quad (14.8.25)$$

(в условиях данной задачи точность этого представления возрастает при увеличении θ). Подставив (14.8.25) в (14.8.24), получаем формулу

$$\varphi = (1+i)\theta(1+v) \int_0^1 e^{-(1+i)\theta\lambda} \frac{d\lambda}{\lambda+v} + e^{-(1+i)\theta}, \quad (14.8.26)$$

или

$$\mathfrak{P} = (1+i)\theta(1+v)e^{(1+i)\theta v} \{ \text{Ei} [-(1+i)\theta(1+v)] - \text{Ei} [-(1+i)\theta v] \} + e^{-(1+i)\theta}, \quad (14.8.27)$$

где

$$\text{Ei}(x) = \int \frac{e^x}{x} dx, \quad \text{Ei}(z) = \mathfrak{C} - \pi i + \ln z + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n \cdot n!} \quad (14.8.28)$$

— интегральная показательная функция; $\mathfrak{C} = 0,5772$ — постоянная Эйлера.

Формулы для \mathfrak{P} упрощаются в двух предельных случаях.

Случай $\theta = d/h \ll 1$. Толщина диффузионного слоя мала по сравнению с толщиной теплового слоя. Раскладывая экспоненты в ряд по степеням θ в формуле (14.8.26) и удерживая члены с первой степенью θ , получаем:

$$\mathfrak{P} = 1 + (1+i)\theta \left[(1+v) \ln \frac{1+v}{v} - 1 \right]. \quad (14.8.29)$$

Величина \mathfrak{P} складывается из двух векторов:

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_1 + \mathfrak{P}_2, \quad (14.8.30)$$

повернутых друг относительно друга на 45° и имеющих длины

$$|\mathfrak{P}_1| = 1, \quad |\mathfrak{P}_2| = \sqrt{2} \theta \left[(1+v) \ln \frac{1+v}{v} - 1 \right]. \quad (14.8.31)$$

При $v < 1$

$$|\mathfrak{P}| = \sqrt{|\mathfrak{P}_1|^2 + |\mathfrak{P}_2|^2 + \sqrt{2} |\mathfrak{P}_1| |\mathfrak{P}_2|}. \quad (14.8.32)$$

Вектор \mathfrak{P}_1 соответствует объемному источнику тепла, вектор \mathfrak{P}_2 — поверхностному источнику, так как из-за малой толщины диффузионного слоя выделение тепла в нем эквивалентно выделению тепла на поверхности электрода. Разница фаз 45° характерна для тепловых колебаний электрода, создаваемых этими источниками (§ 10.8, § 10.9). Пусть, например, $\theta = 0,1$ и $v = 0,01$. Тогда из (14.8.31) и (14.8.32) следует $|\mathfrak{P}| = 1,39$.

Случай $\theta = d/h \gg 1$, $v\theta \ll 1$. Толщина диффузионного слоя велика по сравнению с толщиной теплового слоя, но перепад концентрации c_1 в тепловом слое продолжает оставаться больше концентрации фона c_{20} . Подставим в разложение (14.8.28) значение $z = -(1+i)\alpha$, где $\alpha = v\theta$:

$$\begin{aligned} \text{Ei} [-(1+i)\alpha] &= \mathfrak{C} + \ln(\sqrt{2}\alpha) - \alpha \left(1 - \frac{\alpha^2}{9} + \frac{\alpha^4}{24} - \dots \right) + \\ &+ i \left[\frac{\pi}{4} - \tilde{\alpha} \left(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{9} - \dots \right) \right]. \end{aligned} \quad (14.8.33)$$

Представим в таком виде член $\text{Ei} [-(1+i)\theta v]$ из (14.8.27). Члены $\text{Ei} [-(1+i)\theta(1+v)]$ и $\exp [-(1+i)\theta]$ пренебрежимо малы из-за большого значения аргумента θ . С точностью до малой величины порядка $(v\theta)^2$ получаем

$$\mathfrak{P} = -(1+i)\theta(1+v)e^{(1+i)\theta v} \left[\mathfrak{C} + \ln(\sqrt{2}v\theta) - v\theta + i \left(\frac{\pi}{4} - v\theta \right) \right], \quad (14.8.34)$$

откуда

$$|\mathfrak{P}| = \sqrt{2} \theta (1+v) e^{v\theta} \sqrt{[\mathfrak{C} + \ln(\sqrt{2}v\theta) - v\theta]^2 + \left(\frac{\pi}{4} - v\theta \right)^2}, \quad (14.8.35)$$

$$\arg \mathfrak{P} = \frac{\pi}{4} + v\theta - \text{arctg} \frac{\frac{\pi}{4} - v\theta}{v\theta - \mathfrak{C} - \ln(\sqrt{2}v\theta)}. \quad (14.8.36)$$

Например, для $\theta = 10$ и $v = 0,01$ из (14.8.35) следует $|\mathfrak{P}| = 25,6$, т. е. увеличение тепловых колебаний весьма значительно. Эти условия выполнены, например, при частоте нагрева 10 кГц, времени диффузии около 1 сек и отношении концентраций диффундирующего вещества и фона порядка 100 (0,1 и 0,001 N).

В полученных выражениях для \mathfrak{P} величина θ стоит сомножителем при основном члене. Поэтому по мере развития диффузии рост \mathfrak{P} со временем t качественно повторяет рост θ , пропорциональный \sqrt{t} . Зависимость \mathfrak{P} от t схематически показана на рис. 14.7, где $t = 0$ и $t = t_e$ — моменты начала и конца потребления диффундирующего вещества на электроде.

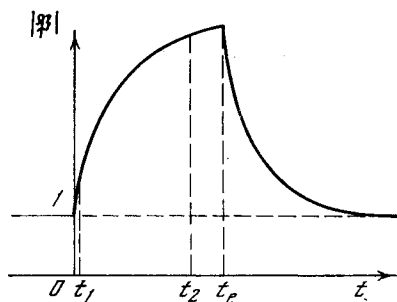


Рис. 14.7. Относительная амплитуда тепловых колебаний электрода $|\mathfrak{P}|$ как функция времени t , прошедшего с начала потребления вещества на электроде (моменты t_1 и t_2 соответствуют указанным на рис. 14.6)

В случае однокомпонентного раствора электролита фоном является растворитель, обладающий конечной электропроводностью. При низкой электропроводности фона и высокой частоте переменного тока становится существенной утечка тока через емкость, образованную электродом и электролитом с диэлектрической прокладкой в виде обедненного диффузионного слоя раствора. Поэтому частота тока должна быть значительно ниже критического значения $f_k = 1/2\pi r_a \varepsilon_a$, где r_a — удельное сопротивление фона; ε_a — диэлектрическая постоянная фона ($f_k \approx 200$ кГц для водного раствора фона с концентрацией 10^{-4} N при 20°C). Уменьшение частоты тока при фиксированной частоте нагрева достигается применением частотно-амплитудной модуляции тока, которая исключает влияние второй гармоники поверхностного натяжения (§ 11.9).

В разбавленных электролитах для измерения \mathfrak{P} целесообразно пользоваться двусторонними электродами (§ 14.7) с целью исключить влияние давлений, квадратичных по току.

§ 14.9. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ВДОЛЬ ЭКВИПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

Известно [256], что при наложении электрического поля вдоль границы неподвижного твердого диэлектрика с жидким электролитом возникает движение электролита, обусловленное действием поля на заряды ионной обкладки двойного слоя. Двигаясь вдоль поля, эти заряды участвуют в переносе тока, как и заряды в объеме электролита. Пройдя параллельно поверхности твердого тела, ионы стекают с нее в электролит и продолжают перемещаться по линиям тока. В отличие от электронейтрального объема электролита ионная обкладка содержит преобладающее количество зарядов одного знака. Не испытывая противодействий зарядов другого знака, растворитель у поверхности приходит в движение. Сама же поверхность твердого диэлектрика, адсорбировавшая избыток зарядов другого знака, увлекается полем в противоположном направлении.

Такое раздельное движение зарядов двойного слоя невозможно в поле, направленном по нормали к поверхности твердого тела, например, при прохождении тока через границу твердого электрода с электролитом. Поэтому в условиях измерения эстанса электрофоретическая сила на электрод не действует.

Специально электрофорез может быть возбужден путем помещения поляризуемого электрода во внешнее электрическое поле. При изменении потенциала электрода меняется заряд подвижной части ионной обкладки двойного слоя и, как следствие, меняется сила, действующая на электрод. Зависимость электрофоретической силы от потенциала дает, таким образом, сведения о строении двойного слоя. Такие опыты были впервые проведены Фрумкиным и его сотрудниками [257, 258]. Измерялось статическое отклонение платиновой проволоки в разбавленном ($2 \cdot 10^{-5} N$) растворе серной кислоты при разных потенциалах. Изменение знака отклонения указывало на изменение знака заряда электрода.

При переходе к более концентрированным растворам ($10^{-3} N$ и выше) толщина подвижной части ионной обкладки быстро уменьшается. Уменьшается на несколько порядков и электрофоретическая сила. Вернуть силу к прежнему уровню и провести измерения в концентрированных растворах можно было бы, увеличивая напряженность поля в растворе и длину электрода вдоль поля. При этом, однако, становится неопределенным потенциал электрода относительно раствора: на противоположных (по полю) концах электрода значения этого потенциала различаются на величину перепада потенциала в растворе вдоль электрода (произведение напряженности поля на размер электрода).

Другая возможность увеличения чувствительности измерения состоит в избирательной регистрации периодически меняющейся электрофоретической силы. Однако внешнее поле менять в этих условиях нельзя, так как переменный ток будет течь не столько вдоль электрода, как требуется, сколько через сам электрод вследствие относительно малого сопротивления емкости двойного слоя переменному току. В таких условиях приемлемо периодическое изменение потенциала электрода в постоянном внешнем поле [104]. Однако и здесь возникают осложнения. Они связаны с влиянием переменного поверхностного натяжения электрода на результаты измерений.

Существует, однако, неожиданно простой способ избежать всех указанных выше осложнений и одновременно использовать все пути повышения чувствительности: 1) усиление внешнего поля; 2) увеличение размера электрода; 3) периодическое изменение внешнего поля. При всем этом потенциал электрода относительно раствора остается постоянным во времени и одинаковым во всех точках электрода.

Достигается это тем, что в электроде и в электролите создаются одинаковые электрические поля, параллельные границе электрод—электролит. При этом эквипотенциальные плоскости в электроде являются продолжением эквипотенциальных плоскостей в электролите, а разность потенциалов между электродом и электролитом (потенциал электрода в электрохимическом смысле) постоянна вдоль всей границы электрод—электролит. Электрод остается эквипотенциальным относительно раствора. Это как раз то, что нужно, так как именно скачком (а не абсолютным значением) потенциала на границе фаз определяются свойства этой границы.

Обеспечить указанные поля несложно. Если, например, электрод и электролит образуют два длинных параллельных слоя, то достаточно подключить их параллельно к одному и тому же источнику напряжения (рис. 14.8). Не обязательно, чтобы оба слоя контактировали друг с другом по всей длине. Нужно лишь, чтобы участки, которыми они соприкасаются, были теми же, что и при полном контакте. При таком способе наложения полей длины слоев

должны быть одинаковыми. Если это условие не выполнено, то приложенные к электроду и электролиту напряжения v_1 и v_2 должны быть пропорциональны длинам соответствующих слоев l_1 и l_2 , $v_1/v_2 = l_1/l_2$. Это равенство достигается путем подключения дополнительных сопротивлений к концам более короткого слоя. Задание постоянного потенциала электрода относительно электролита обеспечивается подключением слоев (например, их средних точек) к независимому источнику напряжения (во всех случаях подключение электролита к электрической цепи производится с помощью резервуаров со вспомогательными электродами).

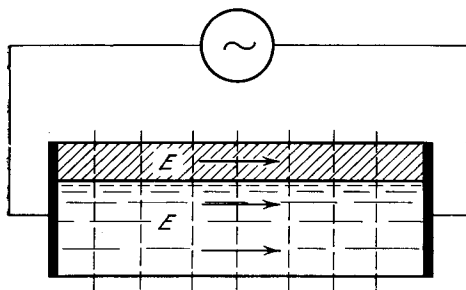


Рис. 14.8. Создание одинаковых полей в электроде и в электролите вдоль поверхности раздела (вертикальные линии — абсолютные эквипотенциалы)

Поскольку удельное сопротивление электрода обычно значительно ниже, чем у электролита (для металлов — более, чем в 10^6 раз), то и плотность тока в электроде соответственно выше, чем в электролите. Уменьшение толщины слоя металла снижает требуемую мощность источника переменного напряжения. Пусть, например, электрод представляет собой слой платины толщиной 10^{-5} см, напыленный на стеклянную пластину длиной 1 см (вдоль поля) и шириной 0,5 см. Сопротивление такого слоя 2 ом; перепад потенциала вдоль электрода 1 в ($E = 1$ в/см) достигается при токе 0,5 а, что соответствует рассеиваемой мощности 0,5 вт. При частоте тока 1 кГц для избирательной регистрации силы, действующей на электрод, достаточно времени 0,1 сек. За это время нагрев электрода незначителен. Теплопровод через электролит и стекло уменьшают его. В качестве электрода может быть также использована натянутая лента фольги.

Прибор для регистрации переменной электрофоретической силы, испытываемой эквипотенциальным электродом, показан на рис. 14.9. Электрод 1 в виде ленты фольги, натянутой на рамку 2, касается поверхности электролита 3, который находится в канале 4, соединяющем электродные отделения 5 и 6 кюветы 7. Рамка из диэлектрика с помощью металлической оси 8 прикреплена к пьезоэлементу 9, который заключен в экран 10. Концы ленты фольги 11 и 12 зажаты в клеммах 13 и 14, которые через регулируемые сопротивления 15 и 16 соединены со вспомогательными электродами 17 и 18, служащими для создания переменного поля в электролите канала 4. Цепь электролита с этими электродами и параллельная ей цепь основного электрода подключены к вторичной обмотке трансформатора 19. Центральная точка этой обмотки заземлена, что необходимо для задания среднего потенциала электродов 1, 17 и 18 относительно электролита. Этот потенциал одинаков у всех трех электродов. Электроды 17 и 18 изготавливаются из того же вещества, что и электрод 1 либо из другого вещества, но так, чтобы они были поляризуемыми (расход постоянной составляющей тока на них должен быть мал). Первичная обмотка трансформатора 19 подключена к генератору переменного тока 20. Для контроля среднего потенциала служит дополнительная полость 21, соединенная узким пазом 22 с центром канала 4. С помощью сифона 23 эта полость соединена с сосудом 24, где находится электрод сравнения 25. В сосудах 26 и 27 расположены дополнительные электроды 28 и 29, служащие

для задания среднего потенциала. С помощью сифонов 30 и 31 эти сосуды соединены с отделениями 5 и 6 кюветы 7. Электроды 28 и 29 через балластные сопротивления 32 и 33 подключены к выходу потенциостата 34, вход которого соединен с электродом сравнения 25. Пьезоэлемент 9 подключен ко входу избирательного усилителя 35.

При возбуждении одинаковых переменных полей в электроде 1 и электролите канала 4 на электрод параллельно его поверхности действует переменная сила, обусловленная электрофорезом и зависящая от заряда электрода и строения двойного электрического слоя. Электрод приходит в механические колебания вдоль поля, которые передаются пьезоэлементу и регистрируются с помощью усилителя 35. Генератор 20, создающий переменное поле, и усилитель 35 настраиваются на резонансную частоту системы электрод—пьезоэлемент. Длина электрода 1 (длина ленты фольги между клеммами 13 и 14) выбирается равной длине канала 4, что обеспечивает равенство полей в электроде и электролите. Если длина электрода меньше, чем длина канала, то это различие компенсируется сопротивлениями 15 и 16. Последние используются также для компенсации относительно малого падения потенциала в электролите, заполняющем отделения 5 и 6. Середина электрода 1 совмещается с серединой канала 4 (система симметрична).

Кроме электрофоретической силы на электрод с частотой поля действуют силы, связанные с инерцией движения носителей тока в электролите (сила g , § 14.1) и в электроде. Обе силы малы и не искажают результатов измерений, причем сила, возникающая в электроде, убывает пропорционально уменьшению его толщины. Колебания поверхностного натяжения электрода устранены благодаря постоянству его потенциала относительно раствора.

Контакт рамки 2 (подложки — в случае напыленной пленки) с электролитом должен быть исключен с тем, чтобы она не давала вклада в электрофоретическую силу. Для этого ее ширина не должна превышать ширину электрода. Гибкие токовыводы от рабочего участка электрода 1, механически связанного с пьезоэлементом, выполняются из того же вещества, что и электрод. В противном случае за счет эффекта Пельтье возникает периодический разогрев контактов, что приводит к колебаниям электрода на частоте тока. Хотя коэффициент Пельтье для границы металл—металл относительно низок, в данных условиях колебания значительны из-за большого тока через электрод (порядка 1а). В описанном устройстве функции гибких токовыводов исполняют свободные концы ленты фольги 11 и 12.

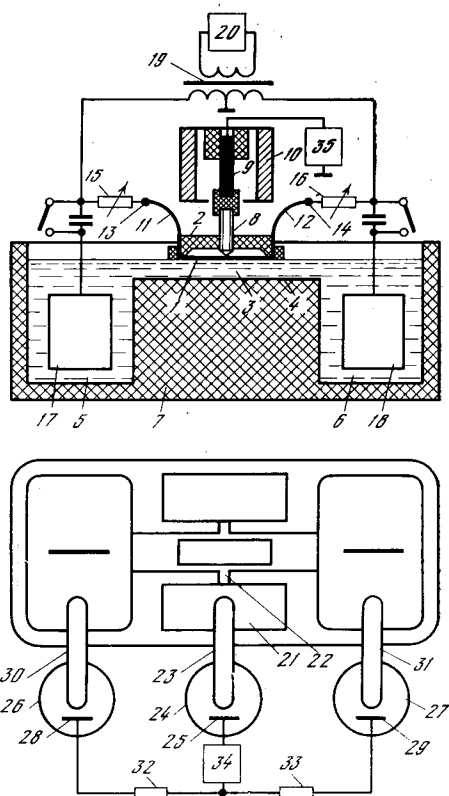


Рис. 14.9. Прибор для измерения переменной электрофоретической силы на электроде, эквипотенциальном относительно электролита

§ 14.10. НАТЯЖЕНИЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИИ

Выделение тепла на поверхности электрода при его обратимом электро-растворении может быть использовано для теплового моделирования поверхностного натяжения (§ 10.8). В этом смысле система металл—ионы металла в растворе аналогична окислительно-восстановительной системе, все компоненты которой находятся в растворе. Положительная сторона электро-растворения — в том, что электрод, сам участвующий в контролируемой реакции, не нуждается в защитном покрытии. Возникает, однако, осложнение, связанное с остаточными напряжениями в электроде и в электроосажденном слое, который в переменном токе периодически снимается и заново осаждается.

При электрорастворении металла снятие предварительно напряженного слоя с его поверхности эквивалентно появлению избыточной силы, действующей вдоль поверхности. Обратный эффект состоит в изменении равновесного потенциала электрода при его упругой деформации. Оценим оба эффекта и сравним тепловое натяжение при электрорастворении с натяжением, которое вызвано внутренними напряжениями.

Увеличение толщины пластины электрода Δh пропорционально положительному заряду Δq , пропущенному через единицу площади электрода в направлении от электрода к электролиту:

$$\Delta h = -\Delta q/\kappa, \quad (14.10.1)$$

где κ — количество электричества, необходимое для электрорастворения единицы объема электрода. Для чистых металлов $\kappa = \rho nF/A$, где ρ — плотность металла; A — его атомный вес; n — заряд иона металла; F — число Фарадея.

Пусть электрод, погруженный в жидкий электролит, имеет форму круглой пластины, растянут в радиальном направлении и закреплен по периметру так, что аксиальная компонента тензора напряжений равна нулю, а радиальные компоненты равны σ . Уменьшение толщины пластины на Δh эквивалентно уменьшению поверхностного натяжения на $\Delta \gamma = \sigma \Delta h$, что в сочетании с (14.10.1) дает

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = -\frac{\sigma}{\kappa}. \quad (14.10.2)$$

То же самое значение имеет величина $\partial \phi / \partial \vartheta$, где ϕ — равновесный потенциал системы металл—ионы металла в растворе; ϑ — относительное изменение площади электрода при упругой деформации.

Формула (14.10.2) может быть получена также другим путем. Поскольку при деформации испытуемого электрода электролит и вспомогательный электрод остаются в недеформированном состоянии, все изменение ϕ может быть отнесено к изменению свободной энергии F только деформируемого электрода:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \vartheta} = -\frac{1}{\kappa} \frac{\partial F}{\partial \vartheta}. \quad (14.10.3)$$

Пусть оси x и y расположены на плоской поверхности электрода и ориентированы так, чтобы от нуля были отличны только нормальные напряжения σ_{xx} и σ_{yy} . Тогда

$$dF = \sigma_{xx} du_{xx} + \sigma_{yy} du_{yy}, \quad (14.10.4)$$

$$\vartheta = u_{xx} + u_{yy}, \quad (14.10.5)$$

где u_{xx} и u_{yy} — относительные деформации вдоль указанных осей. Чтобы получить $\partial\phi/\partial\theta$, необходимо подставить в формулы (4.10.3) — (4.10.5) конкретные значения напряжений и деформаций.

В качестве примера оценим величину $\partial\gamma/\partial q$ для меди. В этом случае $\kappa = 2,72 \cdot 10^4$ кул/см³. Пусть $\sigma = 1000$ кг/см². Тогда по формуле (14.10.2) $\partial\gamma/\partial q = 3,61 \cdot 10^{-3}$ в. Коэффициент Пельтье в окислительно-восстановительной системе имеет порядок 0,1—1 в. Из сопоставления этих величин следует, что внутренние напряжения не искажают результатов теплового моделирования поверхностного натяжения путем электрорастворения металла.

Из (14.10.2) — (14.10.4) следует, что упругая деформация не влияет на ϕ , если $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma = 0$. В этом состоянии $\partial F/\partial\theta = 0$, откуда следует, что и $\partial\mu/\partial\theta = 0$, где μ — химический потенциал твердого тела, служащего электродом. Таким образом, μ постоянно не только в условиях измерения $\partial\gamma/\partial q$, когда деформации отсутствуют, но также и при измерении $\partial\phi/\partial\theta$, когда деформация совершается от исходного ненапряженного состояния.

По-иному влияет на равновесный потенциал ϕ деформация электрода, направленная по нормали к его поверхности. Она сопряжена с деформацией электролита. Если u — относительная деформация электрода в этом направлении, то, как можно показать, $\partial\phi/\partial u = -Y_0/\kappa_0$, где Y_0 и κ_0 — эффективные модуль упругости и количество электричества, соответствующее изменению объема приэлектродного пространства на единицу; Y_0 определяется модулями упругости электрода и электролита (совпадает с ними, если они одинаковы). Поскольку модуль упругости на два-три порядка больше предела прочности, то $\partial\phi/\partial u \gg \partial\phi/\partial\theta$. Кроме того, $\partial\phi/\partial u$ не зависит от внутренних напряжений, в противоположность $\partial\phi/\partial\theta$. Малость $\partial\phi/\partial\theta$ благоприятна для теплового моделирования¹.

¹ В отличие от ряда предшествующих параграфов здесь рассматривается неполяризуемый электрод.

Приложение 1

МОДЕЛИ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ

Доля поверхности электрода θ , занятая адсорбированными частицами, определяется разностью между безразмерными электрохимическим потенциалом μ и свободной энергией адсорбции v . Изотерма адсорбции (8.6.5), описывающая зависимость между этими величинами, может быть представлена в виде

$$\theta = e^{\mu-v} / (1 + e^{\mu-v}). \quad (\text{П.1.1})$$

Пусть теперь θ — доля объема некоторого сосуда, заполненная жидкостью, и $x = \mu - v$ — высота уровня жидкости в сосуде, измеренная относительно некоторого начала $\mu = v$, характеризующего высоту расположения

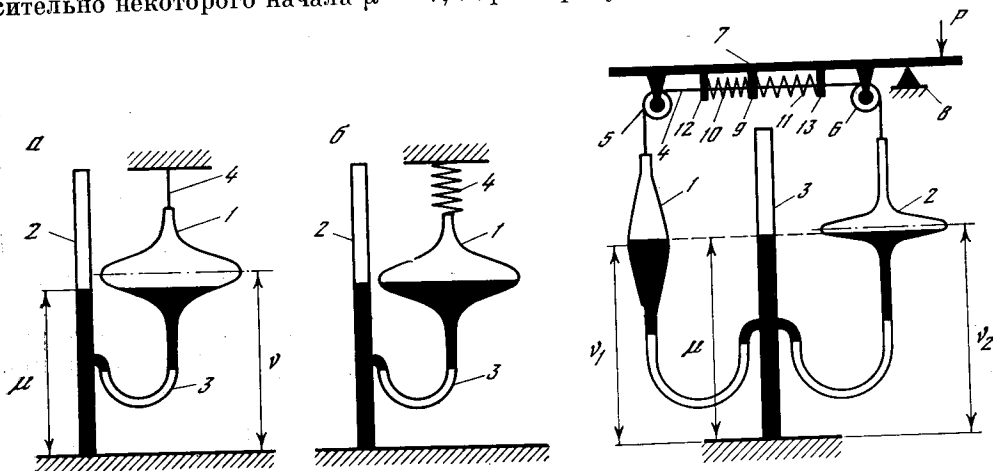


Рис. П.1.1. Модель изотермы Ленгмюра (а) и Фрумкина (б)

1 — основной сосуд; 2 — вспомогательный сосуд; 3 — гибкий шланг; 4 — нить (а), пружина (б)

Рис. П.1.2. Модель двухпараметрической изотермы

самого сосуда. Найдем форму сосуда, для которой зависимость θ от $\mu - v$ имела бы вид (П.1.1). Пусть сосуд является телом вращения с радиусом y , зависящим от координаты x , отсчитываемой вдоль его оси. Для определения y имеем уравнение

$$\theta = \int_{-\infty}^x \pi y^2 dx = \frac{e^x}{1 + e^x}, \quad (\text{П.1.2})$$

откуда

$$y = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{\text{ch}(x/2)}. \quad (\text{П.1.3})$$

Сообщающиеся сосуды такой формы могут служить моделями различных изотерм адсорбции. Модель изотермы Ленгмюра показана на рис. П.1.1, а. Это два сосуда, соединенные снизу гибким шлангом. Основной сосуд имеет указанную выше форму. Вспомогательный сосуд — цилиндрический. Оба сосуда закреплены и не могут перемещаться по высоте. По мере повышения уровня жидкости в обоих сосудах (например, за счет заполнения вспомогательного сосуда) зависимость заполнения θ основного сосуда от уровня жидкости следует изотерме (П.1.1) при $v = \text{const}$. Координата μ принимает

значение v в центре основного сосуда, где $x = \mu - v = 0$. Независимость v от заполнения θ характеризует изотерму Ленгмюра.

В изотерме Фрумкина v зависит от θ линейно. Модель этой изотермы (П.1.1, б) также содержит два сосуда. Однако основной сосуд подвешен на пружине и может перемещаться. По мере его заполнения он опускается под тяжестью находящейся в нем жидкости. Изменение координаты сосуда равно деформации пружины и пропорционально заполнению сосуда θ . В данном случае v линейно убывает с θ — аналог убывания энергии адсорбции с заполнением, что имеет место при положительном значении аттракционной постоянной в изотерме Фрумкина.

На рис. П.1.2 показана модель двухпараметрической изотермы адсорбции (§ 8.8). Она соответствует двум состояниям адсорбированного водорода и объясняет эффект перерыва адсорбции. Модель содержит два основных сосуда 1 и 2. Они соединены с третьим, вспомогательным сосудом 3 гибкими плангами. Сосуды 1 и 2 подвешены на концах троса 4, перекинутого через блоки 5 и 6. Оси блоков закреплены на рычаге 7, опирающемся на призму 8. Трос скреплен с шайбой 9, положение которой упруго фиксировано пружинами 10 и 11 между упорами 12 и 13, прикрепленными к рычагу. Рычаг удерживается в горизонтальном положении силой P , приложенной к свободному плечу рычага.

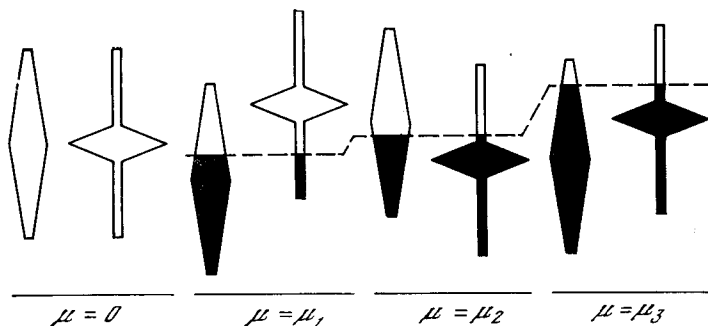


Рис. П.1.3. Перемещение сосудов модели по мере повышения уровня жидкости

Цель описываемой модели — показать взаимное влияние двух состояний адсорбированных частиц, что выражается во влиянии заполнения одного сосуда на положение другого сосуда (θ_1 на v_2 и θ_2 на v_1). Что же касается влияния заполнения каждого сосуда на его собственное положение (θ_1 на v_1 и θ_2 на v_2), то это влияние учтено здесь в форме сосуда. Например, растянутость сосуда 1 вдоль оси μ означает, что с ростом заполнения θ_1 свободная энергия адсорбции v_1 сильно увеличивается.

По мере подъема уровня жидкости μ заполнения сосудов происходит в следующей последовательности. Вначале рост θ_1 опережает рост θ_2 , поскольку у сосуда 1 расширение начинается ниже, чем у сосуда 2. При этом $\partial\theta_1/\partial\mu > \partial\theta_2/\partial\mu$. Под тяжестью жидкости сосуд 1 опускается, преодолевая сопротивление пружин 10 и 11. Одновременно сосуд 2 поднимается. Относительное расположение сосудов по высоте в этой стадии заполнения показано на рис. П.1.3, $\mu = \mu_1$.

По достижении того уровня $\mu = \mu_0$, при котором поверхности жидкости в обоих сосудах имеют одинаковую площадь, сосуд 2 (рис. П.1.2) начинает заполняться быстрее, чем сосуд 1, $\partial\theta_1/\partial\mu < \partial\theta_2/\partial\mu$. Это вызвано следующими обстоятельствами. При $\mu > \mu_0$ сечение сосуда 2 больше, чем сосуда 1. В сосуд 2 поступает больше жидкости. Он начинает перетягивать сосуд 1 и, опускаясь, заполняется еще больше. В то же время подъем сосуда 1 замедляет его

заполнение и даже приводит к тому, что часть жидкости вытекает из него обратно (П.1.3, $\mu = \mu_2$). Это — аналог эффекта перерыва адсорбции. После заполнения большей части сосуда 2 поступление жидкости в сосуд 1 возобновляется ($\mu = \mu_2$).

Эта модель позволяет также наглядно представить зависимость поверхностного натяжения от потенциала при адсорбции в два состояния. Аналогом поверхностного натяжения здесь служит сила P , удерживающая рычаг в равновесии. Поскольку сосуд 1 подвешен на конце рычага, а сосуд 2 — вблизи точки опоры, то изменения силы P обусловлены изменением веса жидкости лишь в сосуде 1, но не зависят от веса жидкости в сосуде 2. Это — аналог того факта, что вклады различных состояний адсорбированной частицы в поверхностное натяжение различны (§ 1.4). В данном случае вклад сосуда 2 в силу P близок к нулю. Поэтому зависимость силы P от уровня μ повторяет зависимость заполнения сосуда 1 от μ . Соответственно производная $\partial P/\partial \mu$ (аналог эстанса) зависит от μ так же, как производная $\partial \theta_1/\partial \mu$ (аналог парциальной емкости состояния 1). Такая аналогия показывает, почему измерения эстанса позволяют выделить из суммарной адсорбции адсорбцию в каждое состояние.

Приложение 2

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

При снятии осциллограмм эстанс—потенциал, приведенных в настоящей книге, использованы дважды перекристаллизованные реактивы; дважды перегнанные вода, кислоты, спирты; растворы щелочей, очищенные электролизом. Растворенный в электролите кислород удалялся пропусканием аргона (при исследовании металлов платиновой группы) и пропусканием водорода, полученного электролизом. Образцы изготовлены из особо чистых металлов. Как правило, перед опытами пластины из исследуемых веществ проходили термообработку для снятия внутренних напряжений, обезжиривались погружением в концентрированную серную кислоту, промывались в бидистиллате. Затем подвергались электрополировке либо химической полировке [259]. Исключение составляли образцы из некоторых металлов, в частности из золота и металлов платиновой группы.

Платина, иридий и родий активировались путем многократного прохождения интервала потенциалов от $+1,5$ до 0 в (н.в.э.) в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$. Такая обработка проводилась до тех пор, пока не устанавливалась стабильная форма кривых эстанс—потенциал, сохраняющаяся при дальнейшем повторении разверток потенциала независимо от интервала времени между развертками.

Галлиевый надменисковый электрод изготавливался путем отверждения галлия на одной из сторон остеклованной L-образной платиновой пластины, центральный участок которой был свободен от стекла и служил для получения электрического контакта с галлием.

Загрязнению поверхности электрода в значительной мере препятствует относительно быстрое снятие кривых эстанс—потенциал. Адсорбирующиеся примеси не успевают накапливаться на электроде. В режиме многократных разверток электроды находились непродолжительное время при тех потенциалах, при которых примеси из раствора адсорбируются особенно активно (обычно это более катодные участки исследуемых областей потенциалов). Благодаря этим обстоятельствам в сочетании с чистотой электролита и электрода осциллограммы многократно воспроизводятся при повторении разверток в том же интервале потенциалов; на участках потенциала, где процессы

на электроде обратимы, прямой ход кривой точно совпадает с обратным (рис. 1.2, 1.4 и др.).

На то, что полученные результаты не искажены влиянием загрязнений, указывают также опыты с электродами и электролитами различной степени чистоты. На поликристаллических свинце и кадмии сравнительные измерения эстанса на образцах 99,999% и 99,99% дают близкие результаты — разность между потенциалами нулей эстанса у соответствующих образцов не превосходит 0,03 в. На разных образцах платины чистоты 99,99% и на платине «экстра» после активации поверхности электролизом потенциалы нулей эстанса в водородной области потенциалов, измеренные относительно одного и того же электрода сравнения, совпадают с точностью 0,01 в. Приведенные в книге результаты измерений получены при температуре $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$ С там, где не оговорено.

Для измерения потенциалов использованы насыщенный каломельный электрод и равновесный водородный электрод, погруженный в тот же электролит, что исследуемый электрод. Электроды сравнения соединялись с основным электролитом ячейки через промежуточный сосуд, отделенный от основного пространства ячейки закрытым краном и заполненный тем же раствором, что и в электроде сравнения. От электрода сравнения промежуточный сосуд также был отделен закрытым краном.

При использовании насыщенного каломельного электрода результаты измерений пересчитывались в шкалу нормального водородного электрода в цепи $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.})/\text{HCl}/\text{H}_2(1\text{атм.})$. За этой шкалой, как это принято на практике, оставлено обозначение н.в.э.; следует, однако, оговорить, что при измерениях с помощью каломельного электрода в цепи присутствуют жидкостные соединения. Так как жидкостные соединения воспроизводимы, а диффузионные скачки потенциала малы, то это не препятствует однозначному описанию осциллограмм. Погрешности измерений потенциала составляли 0,01 в.

Указанные выше погрешности не отражаются на результатах сравнения осциллограмм, полученных одновременно или последовательно относительно одного и того же электрода сравнения. Например, путем снятия осциллограмм на двух частотах одновременно (рис. 1.1) относительное расположение деталей на обеих кривых может быть разрешено с точностью, значительно лучшей, чем 0,01 в, если усиление по оси потенциалов сделано достаточно большим.

На рис. П.2.1 и П.2.2 приведены данные, иллюстрирующие некоторые вопросы методического характера. Осциллограмма эстанс—потенциал, полученная на гладкой неактивированной платине (рис. П.2.1, а) сравнивается с аналогичными осциллограммами, полученными на платиновой черни в процессе ее активации (рис. П.2.1, б — г). Форма осциллограммы б близка к окончательной в том смысле, что дальнейшее повторение циклов окисления и восстановления поверхности существенно не меняет ее. Неактивированные поверхности гладкой платины и платиновой черни дают сходные результаты. В обоих случаях четко выражен минимум эстанса вблизи +0,1 в (р.в.э.).

В результате активации гладкой платины осциллограмма рис. П.2.1, а трансформируется в осциллограмму типа показанной на рис. 1.1, а. При этом на низкой частоте минимум опускается до нулевой линии, приводя к появлению двух близких нулей (рис. 2.2). На платиновой черни активация тоже приводит к развитию минимума, однако довести его до нуля не удается (рис. П.2.1, б). В данном случае перестройку поверхности затрудняют два фактора: 1) малый размер частиц платины, малое отношение объема к поверхности и вследствие этого ослабленное ориентирующее влияние объема на процесс кристаллографической перестройки поверхности при чередовании окисления и восстановления; 2) малая интенсивность окислительно-

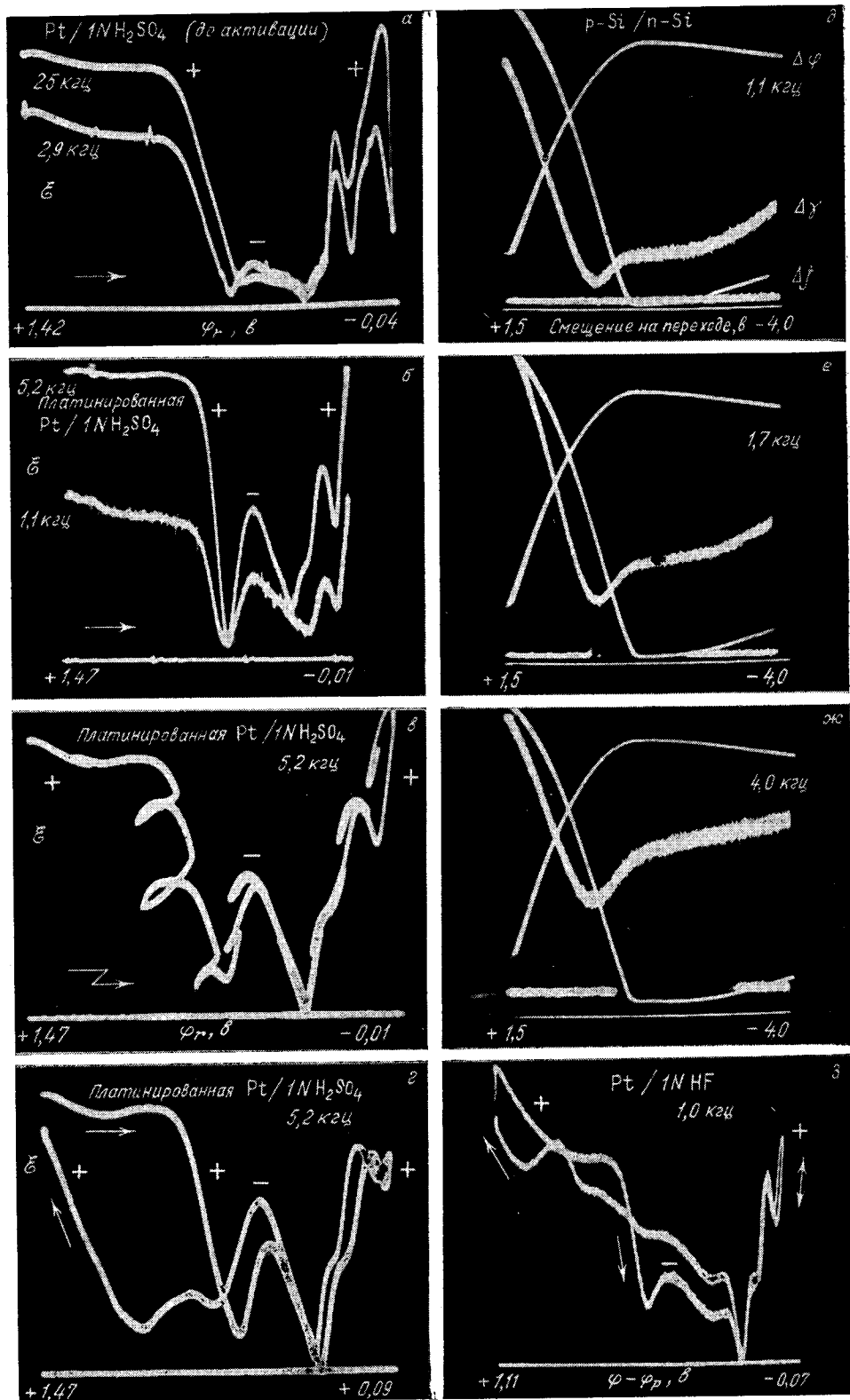


Рис. П.2.1. Осциллограммы эстанс—потенциал

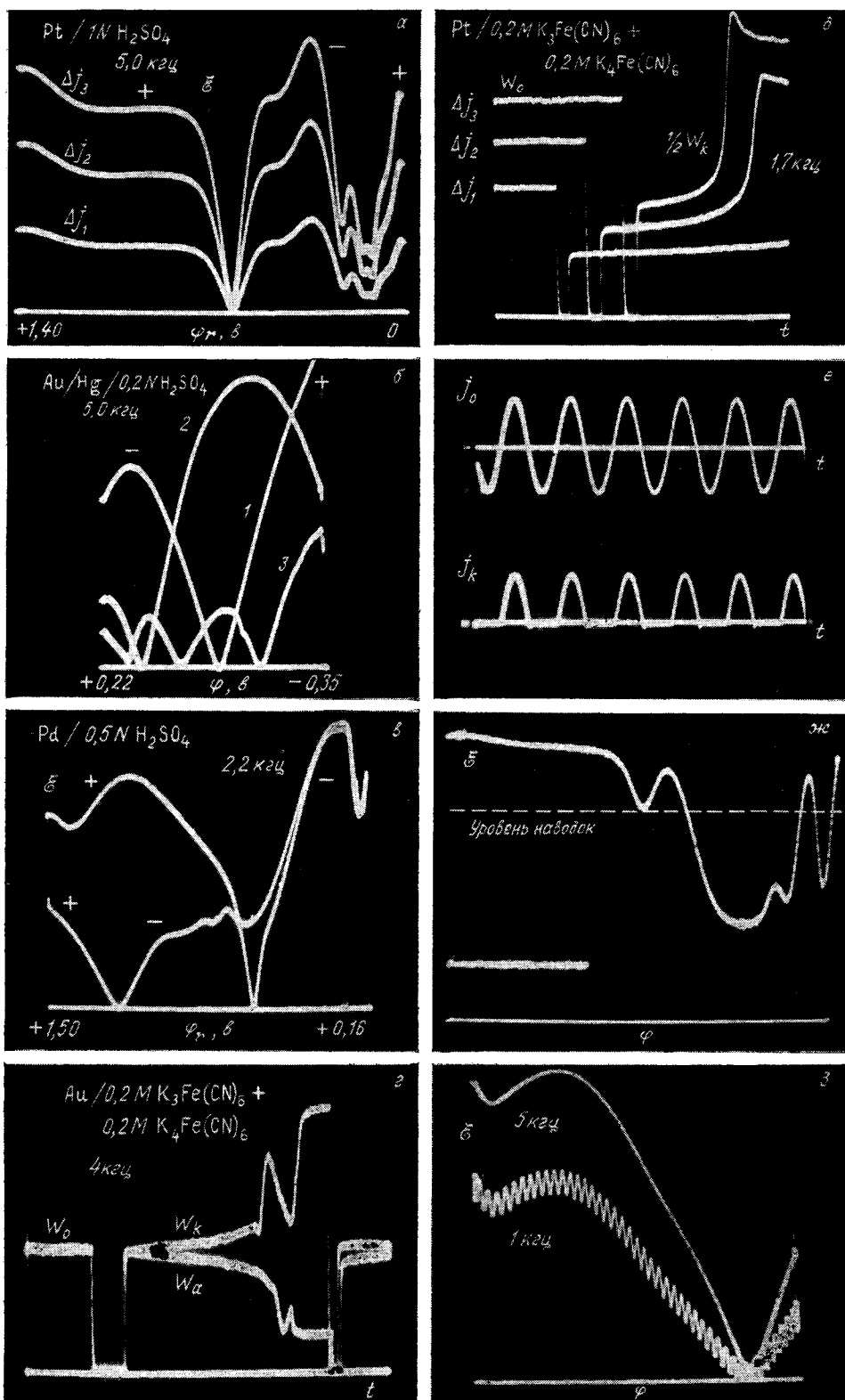


Рис. П.2.2. Осциллограммы эстанс—потенциал

восстановительных процессов из-за распределения тока по аномально большой поверхности платиновой черни (фактор шероховатости порядка 10^4).

На платинированной платине даже при небольшой скорости изменения потенциала наблюдается гистерезис в водородной области. Обратная кривая смещена параллельно оси потенциалов, что следует, например, из горизонтального сдвига уступа на кривой (рис. П.2.1, *г*, перегиб справа). Это явление вызвано увеличением приэлектродной концентрации H_2SO_4 в результате ионизации водорода, адсорбированного на платине при прямом изменении потенциала. На платиновой черни такое изменение концентрации на несколько порядков больше, чем на гладкой платине в соответствии с отношением поверхностей. Поэтому в $1 N H_2SO_4$ на гладкой платине это явление не обнаруживает себя; оно становится заметным в разбавленных растворах ($10^{-4} N H_2SO_4$). Сдвиг кривой при изменении концентрации имеет здесь ту же природу, что и смещение потенциала р.в.э. Подобные сдвиги происходят также в некоторых других системах при развитой поверхности электрода либо при низкой концентрации электролита. Для уменьшения сдвигов необходимо снизить скорость развертки.

От описанного явления отличается гистерезис на гладкой платине в $1 N H_2SO_4$ при потенциалах выделения водорода ($\phi < 0$ отн. р.в.э.). Он вызван изменением эстанса при наводораживании платины и выражается в вертикальном смещении кривой при $\phi < 0,2$ в (§ 8.3).

На рис. П.2.1, *д* — *ж* показаны осциллограммы амплитуды колебаний пластины кремния с p — n -переходом у поверхности (§ 12.10). Эффект вызван колебаниями смещения (скачка потенциала) на переходе и выражается в изменении натяжения вдоль перехода. Ввиду значительной толщины (порядка 1 мм) p — n -переход является в данном случае лишь механической моделью межфазной границы, не обладая многими ее физико-химическими свойствами.

Рис. П.2.1, *з* иллюстрирует измерения во фтористоводородной кислоте, которая исключает применение стекла. В качестве сосуда использован вогнутый вспомогательный электрод (§ 12.4).

На рис. П.2.2, *а* показан критерий линейности (§ 11.2): увеличение заданной амплитуды тока, $\Delta j_1 < \Delta j_2 < \Delta j_3$, приводит к изменению масштаба по вертикали, но не меняет форму кривой эстанс—потенциал.

Применение описанной аппаратуры к жидким электродам иллюстрируется рис. П.2.2, *б* [108]. На нижнюю грань (8×4 мм) золотого электрода нанесен слой насыщенной амальгамы золота (объем слоя 6 мм³). Первая (1), вторая (2) и третья (3) гармоники колебаний электрода регистрируются на одной и той же частоте, 4970 гц. Различны соответствующие частоты заданного тока электрода: 4970 , 2485 и 1657 гц. У первой гармоники один нуль при $-0,08$ в. Как и в случае твердого электрода, экстремум первой гармоники соответствует нулю второй. Однако между второй и третьей гармониками такое соответствие нарушено.

Анализ данных, полученных на жидком электроде, приводит к следующим выводам.

1. Первая гармоника регистрируемых колебаний пропорциональна первой гармонике поверхностного натяжения жидкого электрода и может быть получена в таком же широком диапазоне частот, как и в случае твердого электрода.

2. Вторая и третья гармоники искажены конвекцией жидкого металла.

3. Абсолютные измерения амплитуды натяжения, подобные измерениям на твердом электроде, возможны только в условиях, когда конвекция полностью исключена. Последнее достижимо путем уменьшения толщины слоя жидкого металла, а также путем увеличения частоты тока. Конвекция жидкого металла, хотя она и способна вызвать аномально большие колебания электрода, является в данном случае помехой измерениям.

На твердом палладии слабый гистерезис в катодной части осциллограммы рис. П.2.2, *в* обусловлен медленностью процесса насыщения Pd водородом.

На рис. П.2.2, *г—е* показаны варианты измерений тепловых эффектов на твердых электродах (§§ 3.1, 3.2): сравниваются катодная (W_k) и анодная (W_a) ветви кривых $W - t$ на позолоченном кадмии (*г*); приведена катодная ветвь кривой $W - t$, полученная на платине (*д*) путем срезания нижних полупериодов переменного тока (*е*). Различные типы устранимых помех показаны на рис. П.2.2, *ж* и *з*: вертикальное смещение кривой, обусловленное наводками при нарушении контакта между экраном и землей (*ж*); биения сигнала на одной из двух частот (*з*).

На осциллограммах настоящей книги указаны: электрод и электролит (через косую черту); интервал, направление и скорость изменения потенциала; время выдержки при его начальном значении; знаки эстанса — точно, если эстанс веществен, и приближенно, если он представляет собой комплексную величину (признаком вещественности эстанса может служить его обращение в нуль вблизи рассматриваемого участка кривой). Потенциалы указаны для концов нулевой линии, которые при обращении хода развертки могут не совпадать с концами кривой. Несущественные параметры опущены (например, скорость изменения потенциала и время выдержки в случае обратимых систем без медленных процессов). Если на осциллограмме электрод сравнения не оговорен, то ϕ обозначает шкалу н.в.э.; ϕ_r всюду обозначает шкалу р.в.э.

Приложение 3

СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕНЗОРАМИ НАТЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

С целью вывода формулы (2.2.2) рассмотрим систему с постоянными объемом и температурой. Система содержит электрод в виде анизотропной пластины, ограниченной связями только по периметру, в результате чего напряжения, перпендикулярные средней плоскости пластины, равны нулю. Дифференциал свободной энергии такой системы имеет вид

$$dF = \Omega_0 \sum_{ik} (\gamma_{ik} - h\sigma_{ik}) d\vartheta_{ik} + (\phi - \phi_c) dQ, \quad (\text{П.3.1})$$

где σ_{ik} , γ_{ik} и ϑ_{ik} — соответственно компоненты тензоров напряжения в объеме пластины, поверхностного натяжения и относительной деформации вдоль средней плоскости пластины ($i, k = 1, 2$); h — толщина пластины; Ω_0 — исходная площадь электрода; ϕ и Q — потенциал электрода и заряд всей его поверхности; ϕ_c — потенциал электрода сравнения. В процессе деформации площадь поверхности пластины составляет

$$\Omega = \Omega_0(1 + \vartheta_{11} + \vartheta_{22}). \quad (\text{П.3.2})$$

Поскольку σ_{ik} от Q и ϕ не зависят, из (П.3.1) следует

$$\Omega_0 \left(\frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial Q} \right)_{\vartheta_{ik}} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \vartheta_{ik}} \right)_Q, \quad \left(\frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial \phi} \right)_{\vartheta_{ik}} = - \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial Q}{\partial \vartheta_{ik}} \right)_\phi. \quad (\text{П.3.3})$$

Отсюда для ненапряженного исходного состояния ($\vartheta_{ik} = 0$) находим, используя равенство $Q = q\Omega$,

$$\left(\frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial q} \right)_{\vartheta_{ik}} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \vartheta_{ik}} \right)_Q, \quad (\text{П.3.4})$$

$$\left(\frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial \phi} \right)_{\vartheta_{ik}} = - \frac{1}{\Omega_0} \left[\Omega \left(\frac{\partial q}{\partial \vartheta_{ik}} \right)_\phi + q \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \vartheta_{ik}} \right)_\phi \right]. \quad (\text{П.3.5})$$

Последнее приводит к формуле (2.2.2), так как из (П.3.2) следуют равенства: $\partial\Omega/\partial\vartheta_{ik} = 0$ при $i \neq k$; $\Omega = \Omega_0$ при $\vartheta_{ii} = 0$.

Аналогичные выкладки дают формулу

$$\frac{\partial\gamma_{ik}}{\partial\mu} = -\delta_{ik}\Gamma - \frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta_{ik}} \quad (\text{П.3.6})$$

для относительного поверхностного избытка Γ адсорбирующегося вещества с химическим потенциалом μ .

Величина $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ представляет собой угол перекося прямоугольного вначале элемента поверхности, ориентированного произвольным образом. При ориентации сторон элемента вдоль главных осей тензора γ_{ik} величины γ_{12} , γ_{21} , ϑ_{12} , ϑ_{21} обращаются в нуль. При этом деформация без изменения площади характеризуется условием $\vartheta_{11} = -\vartheta_{22}$. Если деформация пластины вызвана *самим поверхностным натяжением*, то условие $\gamma_{11} = -\gamma_{22}$ вообще не влечет за собой $\vartheta_{11} = -\vartheta_{22}$, так как модули упругости пластины в двух направлениях в общем случае различны.

Последнее обстоятельство (как и сами модули упругости в объеме) не влияет на γ_{ik} и на соотношения (2.2.2) и (П.3.6) между тензорами γ_{ik} и ϑ_{ik} , поскольку в этих соотношениях ϑ_{ik} — деформация, заданная произвольными *внешними* силами, а γ_{ik} измеряется в отсутствие деформации ($\vartheta_{ik} = \text{const}$, в частности $\vartheta_{ik} = 0$).

В этих условиях из равенства $\Delta\gamma_{11} = -\Delta\gamma_{22}$ следует $\Delta\vartheta_{11} = -\Delta\vartheta_{22}$, где Δ — знак приращения. Действительно, согласно (2.2.1), равенства

$$\partial\gamma_{11}/\partial q = -\partial\gamma_{22}/\partial q, \quad \partial\varphi/\partial\vartheta_{11} = -\partial\varphi/\partial\vartheta_{22} \quad (\text{П.3.7})$$

должны выполняться одновременно, т. е. если Δq приводит к $\Delta\gamma_{11} = -\Delta\gamma_{22}$, то для получения одного и того же $\Delta\varphi$ необходимы деформации $\Delta\vartheta_{11} = -\Delta\vartheta_{22}$.

Приложение 4

К РАСЧЕТУ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛА МЕЖДУ ФАЗАМИ

В главе 10 (§ 10.4) при определении параметра τ используется произведение $k\zeta_0$ для каждой из двух соприкасающихся фаз. Ниже даны его значения для некоторых веществ при 20° С ($\partial\mathcal{H}^2/\partial\text{град}^2 \cdot \text{см}^4 \cdot \text{сек}$).

Поликристаллические твердые тела

Li	1,360	Zn	3,111	La	0,170	Re	1,312
Be	6,193	Y	0,186	Ce	0,172	Ir	4,323
Mg	3,071	Zr	0,531	Pr	0,171	Pt	2,029
Al	2,437	Nb	1,046	Nd	0,173	Au	7,72
Ca	0,987	Mo	3,308	Sm	0,143	Tl	0,595
Ti	0,523	Rh	2,713	Gd	0,161	Pb	0,507
V	0,917	Pd	1,934	Dy	0,144	Bi	0,101
Fe	2,591	Ag	11,24	Er	0,147	Th	0,402
Co	2,556	Cd	1,857	Hf	0,421	U	0,556
Ni	2,648	In	1,214	Ta	1,016		
Cu	13,98	Sn	0,618	W	3,479		

Жидкости

Hg	0,159	CH ₃ OH	$0,382 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	$2,508 \cdot 10^{-2}$	C ₂ H ₅ OH	$0,330 \cdot 10^{-2}$

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

A — мощность выделения тепла в единице объема
C — электрическая емкость границы раздела
c — концентрация
g — весовое натяжение;
D — коэффициент диффузии; коэффициент температуропроводности
D — условная единица, используемая при измерениях на платине: равновесное значение эстанса при $+0,20$ в (р.в.э.) в $1 N H_2SO_4$, $D = 0,7 \pm 0,1$ в
E — напряженность электрического поля
g — модуль эстанса
F — число Фарадея
F — свободная энергия
G — энергия адсорбции
g — тепловой поток
f — частота
j — плотность тока
L — фазовый угол эстанса
M — момент; приведенная масса
P — поляризация
P — вес частично погруженного электрода
P — относительная величина тепловых колебаний электрода
p — давление ультразвука в электролите
Q — заряд поверхности всего объекта; количество теплоты в единице объема
q — поверхностная плотность заряда
R — газовая постоянная; электрическое сопротивление
r — удельное электрическое сопротивление
S — энтропия
s — длина ватерлинии электрода
T — абсолютная температура; период колебаний
t — время
u — подвижность ионов
V — парциальный объем
v — скорость
W — тепло, выделяющееся на поверхности при прохождении через нее единицы количества электричества; для стационарных процессов — коэффициент Пельтье
 α — фактор шероховатости; поверхностная плотность связанного заряда
 β — дифференциальный фактор шероховатости

Γ — поверхностная концентрация адсорбированных частиц; относительный поверхностный избыток
 γ — поверхностное натяжение твердого тела
 γ_q — q -эстанс, $\gamma_q = \partial\gamma/\partial q$
 γ_ϕ — ϕ -эстанс, $\gamma_\phi = \partial\gamma/\partial\phi$
 ε — диэлектрическая постоянная
 ζ — удельная теплоемкость
 η — динамическая вязкость
 Θ — при выделении тепла на поверхности раздела коэффициент его распределения между фазами
 ϕ — относительное изменение площади поверхности твердого тела при упругой деформации; скорость звука
 θ — относительное заполнение поверхности адсорбирующимся веществом
 κ — коэффициент линейного теплового расширения
 λ — безразмерный параметр (длина, частота)
 μ — химический потенциал
 ν — коэффициент Пуассона; энергия адсорбции в единицах RT
 Π — поверхностное давление
 P — относительное ослабление теплового натяжения за счет утечки тепла в глубь твердого тела
 ρ — плотность вещества; поверхностная плотность свободного заряда
 σ — работа обратимого образования единицы поверхности раздела; механическое напряжение
 τ — постоянная времени
 τ_0 — время выдержки системы при начальном потенциале развертки
 ϕ — электрический потенциал (скачок потенциала на границе фаз, разность потенциалов исследуемого электрода и электрода сравнения)
 ϕ_p — потенциал пика эстанса ($\phi_p = +0,13$ в отн. р.в.э. для Pt в $1 N H_2SO_4$)
 ϕ_r — потенциал в шкале р.в.э., т. е. разность потенциалов между исследуемым и равновесным водородным электродами в одном и том же электролите при давлении водорода 1 атм
 ω — угловая частота
 Ω — площадь поверхности раздела

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс. Термодинамические работы. М., ГИТТЛ, 1950.
2. G. Lippman. Ann. Chim. Phys. (Paris), 5, 494 (1875).
3. А. Н. Фрумкин. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса, 1919.
4. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.
5. J. W. Obreimoff. Proc. Roy. Soc. (London), A127, 290 (1930).
6. И. В. Обреимов, Е. С. Терехов. Сб. «Исследования по экспериментальной и теоретической физике». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 159.
7. П. А. Ребиндер, Н. А. Калиновская. ЖФХ, 5, 332 (1934).
8. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем. ЖФХ, 19, 1 (1945).
9. Е. К. Венстрем, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер. ДАН СССР, 107, 105 (1956).
10. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика металлов. М. Изд-во АН СССР, 1962.
11. Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер. ЖФХ, 26, 1847 (1952).
12. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М., Изд-во АН СССР, 1954.
13. W. Klinkenberg, K. Lucke, G. Masing. Z. Metallkunde, 44, 362 (1955).
14. J. O'M. Bockris, R. Parry-Jones. Nature, 171, 930 (1953).
15. F. P. Bowden, L. Young. Research, 3, 235 (1950).
16. D. N. Staicopolus. J. Electrochem. Soc., 108, 900 (1961).
17. В. Д. Кузнецов. Поверхностная энергия твердых тел. М., Гостехиздат, 1955.
18. В. К. Семенченко. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехиздат, 1957.
19. J. J. Gilman. J. Appl. Phys., 31, 2208 (1960).
20. R. Sill, A. Skapski. J. Chem. Phys., 24, 644 (1956).
21. А. А. Чернов. Успехи физ. наук, 73, 277 (1961).
22. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко. Там же, 76, 283 (1962).
23. W. Ostwald. Z. phys. Chem. (Leipzig), 34, 495 (1900).
24. M. L. Dundon. J. Am. Chem. Soc., 45, 2658 (1923).
25. F. Van Zeggeren, G. C. Benson. Can. J. Chem., 35, 1150 (1957).
26. В. Данинг. Сб. «Межфазовая граница газ — твердое тело». Под ред. Э. Флада. М., «Мир», 1970, стр. 230.
27. J. Billiter. Monatsh. Chem., 53/54, 813 (1929).
28. J. Billiter. Trans. Electrochem. Soc., 57, 351 (1930).
29. K. Bennewitz, J. Schulz. Z. phys. Chem., 124, 115 (1926).
30. K. Bennewitz, J. Bigalke. Ibid., 154, 113 (1931).
31. А. А. Жуховицкий, Л. А. Андреев. ДАН СССР, 142, 1319 (1962).
32. J. Frenkel. Phil. Mag., 33, 297 (1917).
33. J. Bardeen. Phys. Rev., 49, 654 (1936).
34. R. Smoluchowski. Ibid., 60, 661 (1941).
35. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий. ЖФХ, 20, 355 (1946).
36. А. Х. Брегер. Там же, 21, 623 (1947).
37. K. Huang, G. Willie. Proc. Phys. Soc. (London), A62, 180 (1949).
38. D. V. Gogate, D. S. Koithari. Phil. Mag., 20, 1136 (1935).
39. С. Дорфман. ДАН СССР, 41, 386 (1943).
40. Н. Samoilovich. Acta Physicochim. USSR, 20, 97 (1945).
41. G. Herring. Metal Interfaces. Am. Soc. Metals. Cleveland, 1951, p. 1.
42. P. P. Ewald, H. Juretschke. Structure and Properties of Solid Surfaces. Ed. R. Gomer, C. S. Smith. Chicago Press, 1953, p. 32.
43. E. Wigner, F. Seitz. Phys. Rev., 43, 804 (1933).
44. Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. М., Гостехиздат, 1948.
45. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. М., Гостехиздат, 1958.
46. P. O. Lowdin. J. Chem. Phys., 19, 1570 (1951).
47. P. O. Lowdin. Adv. Phys., 5, 1 (1956).
48. H. Brooks. Nuovo Cimento Suppl., 7, 165 (1958).
49. Дж. Слэтер. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М., «Мир», 1969.

50. *Th. Young*. Phil. Trans. Roy. Soc., 1805, 65.
51. *J. J. Bikerman*. 2nd Intern. Congr. Surface Activity Proc., vol. 3. London, Butterworth, 1957, p. 125.
52. *J. J. Bikerman*. Surface Chemistry. N. Y., Academic Press, 1958.
53. *J. J. Bikerman*. Phys. status solidi, 10, 3 (1965).
54. *R. E. Jonson*. J. Phys. Chem., 63, 1655 (1959).
55. *H. G. Möller*. Ann. Phys., 27, 665 (1908).
56. *А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, Н. И. Некрасов*. ЖФХ, 3, 351 (1932).
57. *А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов*. Там же, 4, 529 (1933).
58. *Б. Кабанов, И. Иванищенко*. Изв. АН СССР, 1936, 735.
59. *А. Н. Фрумкин*. ЖФХ, 12, 337 (1938).
60. *А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая*. Там же, 12, 511 (1938).
61. *И. П. Твердовский, А. Н. Фрумкин*. Там же, 21, 819 (1947).
62. *Б. Н. Кабанов*. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966.
63. *M. J. Sparnaay*. Surface Sci., 1, 213 (1964).
64. *M. Bonnetmay, G. Bronoel, P. Jonville, E. Levart*. Compt. Rend., 260, 5262 (1965).
65. *I. Morcos, H. Fisher*. J. Electroanal. Chem., 17, 7 (1968).
66. *I. Morcos*. Ibid., 20, 479 (1969).
67. *I. Morcos*. J. Colloid Interface Sci., 37, 410 (1971).
68. *I. Morcos*. J. Phys. Chem., 76, 2750 (1972).
69. *I. Morcos*. J. Electrochem. Soc., 121, 1417 (1974).
70. *I. Morcos*. Ibid., 62, 313 (1975).
71. *A. W. Neumann, R. J. Good*. J. Colloid Interface Sci., 38, 341 (1972).
72. *J. C. Chapman, H. L. Forter*. Proc. Roy. Soc. (London), A83, 65 (1910).
73. *G. Tamman, W. Rabe*. Z. anorg. allgem. Chem., 162, 17 (1927).
74. *G. Tamman, W. Boehme*. Ann. Phys., 12, 820 (1932).
75. *E. R. Funk, H. Udin, J. Wulff*. Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs, 191, 1266 (1951).
76. *H. Udin*. Metal Trans., 191, 63 (1951).
77. *E. R. Hayword, A. F. Greenough*. J. Inst. Metals, 88, 217 (1960).
78. *C. Herring*. J. Appl. Phys., 21, 437 (1950).
79. *B. Berggren*. Ann. Phys., 44, 61 (1914).
80. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
81. *R. Shuttleworth*. Proc. Phys. Soc. (London), A63, 444 (1950).
82. *C. Herring*. The Physics of Powder Metallurgy. Ed. W. E. Kungston. N. Y., McGraw-Hill, 1951.
83. *W. W. Mullins*. Metal Surfaces. Am. Soc. Metals. Cleveland, 1963.
84. *Э. Флад*. Сб. «Межфазовая граница газ—твердое тело». Под ред. Э. Флада. М., «Мир», 1970, стр. 18.
85. *J. C. Eriksson*. Surface Sci., 14, 221 (1969).
86. *M. Tolman, D. J. C. Yates*. Trans. Faraday Soc., 54, 429 (1958).
87. *M. M. Nicolson*. Proc. Roy. Soc. (London), A228, 490 (1955).
88. *C. R. Berry*. Phys. Rev., 88, 596 (1952).
89. *T. B. Rymer, K. H. R. Wright*. Proc. Roy. Soc. (London), A215, 550 (1952).
90. *S. J. Halliday, T. B. Rymer, K. H. R. Wright*. Ibid., A225, 548 (1954).
91. *Г. Бенсон, К. Юн*. Сб. «Межфазовая граница газ—твердое тело». Под ред. Э. Флада. М., «Мир», 1970, стр. 172.
92. *M. C. Finn, H. C. Gatos*. Surface Sci., 1, 361 (1964).
93. *J. W. Cahn, R. E. Hanneman*. Ibid., p. 387.
94. *A. Taloni, D. Hanneman*. Ibid., 8, 323 (1967).
95. *А. А. Гликман, Т. Н. Снежкова*. ЖТФ, 22, 1104 (1952).
- 96—134. *А. Я. Гохштейн*. ⁹⁶ Авт. свид. СССР 178161 (1964); Бюлл. изобр., № 2 (1966); ⁹⁷ Авт. свид. СССР 179043 (1964); Бюлл. изобр., № 4 (1966); ⁹⁸ Зав. лаб., 32, 815 (1966); ⁹⁹ Электрохимия, 2, 1061 (1966); ¹⁰⁰ Там же, стр. 1318; ¹⁰¹ ДАН СССР, 174, 394 (1967); ¹⁰² Физика и техника полупроводников, 1, 1486 (1967); ¹⁰³ Там же, стр. 1787; ¹⁰⁴ Авт. свид. СССР 206140 (1966); Бюлл. изобр., № 24 (1967); ¹⁰⁵ Авт. свид. СССР 206141 (1966); Бюлл. изобр., № 24 (1967); ¹⁰⁶ Электрохимия, 4, 248 (1968); ¹⁰⁷ Там же, стр. 619; ¹⁰⁸ Там же, стр. 665; ¹⁰⁹ ДАН СССР, 181, 385 (1968); ¹¹⁰ Там же, 183, 859 (1968); ¹¹¹ Электрохимия, 4, 886 (1968); ¹¹² Природа, № 12, 8 (1968); ¹¹³ Авт. свид. СССР 2090187 (1966); Бюлл. изобр., № 4 (1968); ¹¹⁴ Электрохимия, 5, 637 (1969); ¹¹⁵ ДАН СССР, 187, 601 (1969); ¹¹⁶ Электрохимия, 5, 1019 (1969); ¹¹⁷ Природа, № 10, 38 (1969); ¹¹⁸ Авт. свид. СССР 249031 (1968); Бюлл. изобр., № 24 (1969); ¹¹⁹ Electrochimica Acta, 15, 219 (1970); ¹²⁰ Электрохимия, 6, 979 (1970); ¹²¹ Зав. лаб., 36, 1077 (1970); ¹²² Авт. свид. СССР 265552 (1968); Бюлл. изобр., № 10 (1970); ¹²³ Авт. свид. СССР 268746 (1968); Бюлл. изобр., № 14 (1970); ¹²⁴ Авт. свид. СССР 277399 (1969); Бюлл. изобр., № 24 (1970); ¹²⁵ Электрохимия, 7, 3 (1971); ¹²⁶ Там же, стр. 142; ¹²⁷ Там же, стр. 594; ¹²⁸ ДАН СССР, 200, 620 (1971); ¹²⁹ Автореферат докторской диссертации. М., ИЭЛАН, 1971; ¹³⁰ Электрохимия, 8, 1260 (1972); ¹³¹ Сб. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах», вып. 3. Под ред. У. Пальма. Тарту, изд. ТГУ, 1972, стр. 76; ¹³² Электрохимия, 9,

- 285 (1973); ¹³³ Сб. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах», вып. 4. Под ред. У. Пальма. Тарту, изд. ТГУ, 1975, стр. 73; ¹³⁴ Успехи химии, 44, 1956 (1975).
135. T. R. Beck. J. Phys. Chem., 73, 466 (1969).
136. R. A. Fredlein, A. Damjanovic, J. O' M. Bockris. Surface Sci., 25, 261 (1971).
137. A. Soffer, M. Folman. Electroanal. Chem., 38, 25 (1972).
138. M. Breiter. Trans. Symp. Electrode Processes. N. Y., Wiley, 1959.
139. А. Я. Гохштейн. ДАН СССР, 224, 1107 (1975).
- 139a. J. F. Padday, A. R. Pitt, R. M. Paschley. J. Chem. Soc., Faraday, Trans., I, 1975, 1919.
140. E. Lange. Handb. exp. Phys., 12, 327 (1933).
141. R. Tamamushi. J. Electroanal. Chem., 45, 500 (1973).
142. П. Делазей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957, стр. 185.
143. J. E. B. Randles. Disc. Faraday Soc., 1, 11 (1947).
144. B. V. Ershler. Ibid., p. 269.
145. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин. Электрохимия, 6, 614 (1970).
146. Л. С. Мороз, Б. Б. Чечулин. Водородная хрупкость металлов. М., «Металлургия», 1967.
147. К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис. Электрохимия, 3, 384 (1967).
148. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Р. Я. Пулверитс. Там же, 2, 604 (1966).
149. В. Я. Бартнев, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис. Там же, 4, 745 (1968).
150. И. Г. Дагаева, Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов. Там же, 3, 891 (1967).
151. Д. И. Лейкис. ДАН СССР, 135, 1429 (1960).
152. А. Г. Зелинский, Р. Ю. Бек. Электрохимия, 10, 1212 (1974).
153. A. N. Frumkin. J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 15, 61 (1967).
154. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. М., «Высшая школа», 1975.
155. А. Н. Фрумкин. Советская наука, № 3, 37 (1941).
156. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, 24, 918 (1939).
157. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 22, 925 (1948).
158. D. C. Grahame. J. Am. Electrochem. Soc., 98, 343 (1951).
159. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг. ЖФХ, 18, 47 (1944).
160. Л. А. Андреев, Я. Палигз. ДАН СССР, 152, 1084 (1963).
161. G. Gouy. Compt. Rend., 149, 654 (1910).
162. D. L. Chapman. Phil. Mag. (6), 25, 475 (1913).
163. A. N. Frumkin. Trans. Faraday Soc., 36, 117 (1940).
164. D. C. Grahame. Chem. Rev., 41, 441 (1947).
165. D. C. Grahame. J. Am. Chem. Soc., 79, 2093 (1957).
166. R. Parsons. Electroanal. Chem., 59, 229 (1975).
167. J. C. Riviere. In Book: Solid State Surface Science, vol. 1. Ed. M. Green. N. Y., Marcel Dekker, 1969.
168. М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев. Автоэлектронная эмиссия. М., Физматгиз, 1958.
169. R. Gomer. Field Emission and Field Ionisation. Harvard Univ. Press, 1961.
170. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселеви, И. А. Астахов, Н. Н. Томашова. Электрохимия, 1, 1023 (1965).
171. П. Делазей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., «Мир», 1967.
172. Л. Юнг. Анодные окисные пленки. Л., «Энергия», 1967.
173. С. Дж. Дель'Ока, Д. Л. Пулфри, Л. Янг. Сб. «Физика тонких пленок», т. 6. Под ред. М. Х. Франкомба и Р. У. Гофмана. М., «Мир», 1973.
174. D. A. Vermilyea. J. Phys. Chem. Solids, 26, 133 (1965).
175. Л. И. Кришталюк, Б. Б. Кузьменко. Электрохимия, 9, 664 (1973).
176. В. А. Мямлин, Ю. В. Плесков. Электрохимия полупроводников. М., «Наука», 1965.
177. M. A. Proskurnin, A. N. Frumkin. Trans. Faraday Soc., 31, 110 (1935).
178. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер. ЖФХ, 24, 337 (1950).
179. В. И. Мелик-Гайказян. Там же, 26, 560 (1952).
180. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. М., «Наука», 1968.
181. A. N. Frumkin, O. A. Petrii. Electrochimica Acta, 20, 347 (1975).
182. A. N. Frumkin, N. A. Balashova, V. E. Kazarinov. J. Electrochem. Soc., 113, 1011 (1966).
183. M. Rosen, D. R. Flinn, S. Schuldiner. Ibid., 116, 1112 (1969).
184. A. N. Frumkin. Z. Phys., 35, 792 (1926).
185. R. Parsons. Trans. Faraday Soc., 51, 1518 (1955).
186. Р. Парсонс. Труды 4-го совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 42.
187. Б. Б. Дамаскин. ДАН СССР, 144, 1073 (1962).
188. Б. Б. Дамаскин, Н. Б. Григорьев. Там же, 147, 135 (1962).
189. Б. Б. Дамаскин. ЖФХ, 37, 2483 (1963).
190. R. Parsons. J. Electroanal. Chem., 7, 136 (1964).

191. В. В. Степанов. Курс дифференциальных уравнений. М., Физматгиз, 1958.
192. A. N. Frumkin. J. Electroanal. Chem. 7, 152 (1964).
193. F. B. Bowden. Proc. Roy. Soc., 125A, 446 (1929).
194. J. A. V. Butler, G. Armstrong. Ibid. 137A, 604 (1932).
195. A. N. Frumkin, A. E. Šlygin. Acta Physicochim. URSS, 5, 819 (1936).
196. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 14, 907 (1940).
197. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович. ДАН СССР, 137, 896 (1961).
198. А. Д. Обручева. Там же, 142, 859 (1962).
199. В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова. Там же, 157, 1174 (1964).
200. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов. Электрохимия, 1, 512 (1965).
201. В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, М. И. Кулезнева. Там же, стр. 975.
202. A. N. Frumkin. In Book: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 3. Ed. P. Delahay. N. Y., Wiley, 1963, p. 287.
203. Т. П. Бурищева, Б. Н. Кабанов. ЖФХ, 37, 2600 (1963).
204. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, R. V. Marvet. J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966).
205. R. Burshtein, A. Pshenichnikov, M. Shevchenko. J. Electrochem. Soc., 113, 1022 (1966).
206. V. S. Bagozky, Yu. B. Vasiljev. Electrochim. Acta, 11, 1439 (1966).
207. М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Р. X. Бурштейн. Электрохимия, 3, 455 (1967).
208. A. Frumkin, O. Petrii, A. Kossaya, E. Entina, V. Topolev. J. Electroanal. Chem., 16, 175 (1968).
209. В. И. Лукьянычева, Е. М. Строчкова, В. С. Багоцкий, Л. Л. Кноу. Электрохимия, 7, 267 (1971).
210. J. Mignolet. J. chim. phys., 52, 19 (1957).
211. R. Lewis, R. Gomer. Surface Sci., 17, 333 (1969).
212. J. Horiuti, T. Toya. In Book: Solid Surface Science, vol. 1. Ed. M. Green. N. Y., Marcel Dekker, 1969, p. 1.
213. M. Breiter, H. Kammermaier, C. A. Knorr. Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 60, 37 (1956).
214. M. Breiter, C. A. Knorr, W. Volkl. Ibid., 59, 681 (1955).
215. M. W. Breiter. J. Phys. Chem., 68, 2250 (1964).
216. M. W. Breiter. Ann. New York Acad. Sci., 101, 709 (1963).
217. F. G. Will. J. Electrochem. Soc., 112, 451 (1965).
218. T. Biegler. Ibid., 116, 1131 (1969).
219. Е. Гилеади, Б. Е. Конуэй. Сб. «Современные аспекты электрохимии». Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэй. М., «Мир», 1967, стр. 475.
220. О. А. Петрий. Автореферат докторской диссертации. МГУ, 1970.
221. J. W. Schultze. Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 73, 483 (1969).
222. А. И. Одинг, М. Г. Лозинский. ДАН СССР, 86, 707 (1952).
223. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко. Изв. АН СССР, ОТН, 1956, 108.
224. A. J. W. Moore. Acta Metallurgica, 6, 293 (1958).
225. И. М. Лифшиц, А. А. Чернов. Кристаллография, 4, 788 (1959).
226. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теоретическая физика, т. 7. Теория упругости. М., «Наука», 1965.
227. Б. Боли, Дж. Уэйнер. Теория температурных напряжений. М., «Мир», 1964, стр. 244.
228. П. М. Вячеславов, С. Я. Грихилес, Г. К. Буркат, Е. Г. Круглова. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л., «Машиностроение», 1970.
229. Физико-химические свойства элементов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова. Киев, «Наукова думка», 1965.
230. Д. Берлинкур, Д. Керран, Г. Жаффе. Сб. «Методы и приборы ультразвуковых исследований», т. 1А. Под ред. У. Мэсона. М., «Мир», 1966, стр. 204.
231. И. А. Глозман. Пьезокерамика. М., «Энергия», 1972.
232. А. М. Бонч-Бруевич. Радиоэлектроника в экспериментальной физике. М., «Наука», 1966.
233. М. В. Гальперин, Ю. П. Злобин, В. А. Павленко. Транзисторные усилители постоянного тока. М., «Энергия», 1972.
234. Сб. «Радиотехнические схемы на транзисторах и туннельных диодах». Под ред. Р. А. Валитова. М., «Связь», 1972.
235. А. Г. Алексеенко. Основы микросхемотехники. М., «Советское радио», 1971.
236. H. Gerisher, W. Vielstich. Z. phys. Chem. (N. F.), 3, 16 (1955).
237. P. Valenta, J. Vogel. Chem. listy, 54, 1279 (1960).
238. G. C. Barker, A. W. Gardner. Z. anal. Chem., 173, 79 (1960).
239. А. Я. Гохштейн, А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, 132, 388 (1960).
240. W. M. Smit, M. D. Wijnen. Rec. trav. chim., 79, 289 (1960).
241. Y. P. Gokhshtein. In Book: Advances in Polarography. London, Pergamon Press, 1964, p. 215.
242. Б. Б. Дамаскин. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд-во МГУ, 1965.
243. Л. Л. Кноу, В. Н. Алексеев. Электрохимия, 2, 880 (1966).

244. В. Кервин. Сб. «Активные фильтры». Под ред. А. П. Хьюлсмана. М., «Мир», 1972, стр. 14.
245. P. Debye. J. Chem. Phys., 1, 13 (1933).
246. R. Zana, E. Yeager. J. Phys. Chem., 70, 954 (1966).
247. R. Zana, E. Yeager. Ibid., 71, 521 (1967).
248. H. S. Harned, B. B. Owen. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. N. Y., Reinhold Publ. Corp., 1963.
249. T. Erdey-Gruz. Transport Phenomena in Aqueous Solutions. Budapest, Acad. Kiado, 1974.
250. J. E. Desnoyer, C. Jolicœur. In Book: Modern Aspects of Electrochemistry. Ed. J. O'M. Bockris and B. E. Conway. London, Butterworths, 1969, p. 1.
251. А. Я. Гохштейн. ДАН СССР, 223, 900 (1975).
252. Дж. Стюэр, Э. Егер. Сб. «Физическая акустика», т. 2А. Под ред. У. Мэзона. М., «Мир», 1968, стр. 377.
253. А. Я. Гохштейн. Авт. свид. СССР № 446821 (1972). Бюлл. изобр. № 38 (1974).
254. Г. Биркгоф. Гидродинамика. М., ИЛ, 1963.
255. В. Е. Conway. In Book: Physical Chemistry, vol. 9A. Ed. H. Eyring. N. Y., Academic Press, 1970, p. 68.
256. С. Глестон. Введение в электрохимию. М., ИЛ, 1951.
257. Н. А. Баз, Н. А. Балашова. ЖФХ, 10, 575 (1937).
258. Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, 20, 449 (1938).
259. В. Тегарт. Электрохимическое и химическое полирование металлов. М., ИЛ, 1957.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция 9, 59, 67, 250
Адсорбция
анионов 18, 118, 139, 188
водорода 31, 164, 166—210
воды 36, 88, 121, 190
локализованная 86—88, 164
нелокализованная 85
органических соединений 97, 134, 135, 138, 154
потенциалопределяющих частиц 105
электростатическая 14, 79, 81, 88
Амплитуда тепловых колебаний 253
относительная 372
Анизотропия поверхности 7, 41, 224, 257
Аттракционный параметр изотермы 156

Балансир 317
Барьер эстанса 172, 196
Буферные растворы 110

Ватерлиния электрода 43
Векторное разложение эстанса 140, 197
Вес электрода 42
Взаимно обратных эффектов сравнение 35, 272
Вклад частицы в поверхностное натяжение 155, 207
Время релаксации 89
Вязкость электролита 362

Гармоники
натяжения 22, 260
потенциала 79, 269
Генератор задающий 342, 344
Гистерезис эстанса 138, 172, 196
Граница фаз 13

Давление
нормальное к поверхности 365
парциальное водорода 201
поверхностное 156
Деформация упругая
анизотропная 62
влияние на адсорбцию 158
поверхности 33, 41
предварительная 36
диполей 131
Дипольный скачок потенциала 121
Дипольный фактор 87
Диссоциация 89, 193, 351
Диффузионный ток 274
Диффузный слой 81

Диффузия 67, 101, 370
Диффактор шероховатости 41, 215
изотропной поверхности 224
суперпозиции поверхностей 228
Диэлектрическая постоянная 131
Добротность
фильтра 347
электрода 253, 288, 340

Емкость
адсорбции водорода 204
внутренняя 210
двойного слоя 81, 141, 169
парциальная 207
электрода 44, 126, 132, 296

Жидкий электрод 93, 384

Замедленный разряд 167
Заряд электрода 65
как термодинамическая величина 79
пространственный 89, 90, 133
свободный 79, 141, 153, 161
Заполнение поверхности 94, 155, 199, 202
предельное 162—165
Знак эстанса 24, 193, 195, 340, 385
инвариантность 190

Избыток поверхностный 44, 69, 73
Изгиб электрода 235, 305, 320
Изотерма адсорбции 99, 200
Генри 156
двухпараметрическая 205, 378
Ленгмюра 159, 200, 378
Фрейндлиха 159
Фрумкина 156, 158, 200, 378
Импеданс межфазного слоя 55
Ионизация газа 327

Колебания
затухающие 340
изгиба 234, 239, 302
удлинения 242, 302
Константа скорости адсорбции 100, 112, 267
Контактная разность потенциалов 327
Концентрация
объемная 193, 370
поверхностная 156, 197
Координаты осциллограмм 15, 385
Коэффициент
распределения тепла 239

- температуропроводности 367
утечки тепла 241
- Кривые
емкость—потенциал 31, 126, 207
ток—потенциал 21, 184, 186, 187
- Линейности критерий 264
- Масса электрода присоединенная 363
- Матрица неравновесности 112
- Мениск 26, 43
- Металлы
алюминий 129
ванадий 128
висмут 79, 118
вольфрам 123—127
галлий 116, 380
железо 59, 120
золото 23
индий 118, 120
иридий 119, 187, 192
кадмий 19, 53, 79, 81, 88, 116
кобальт 120
медь 129
молибден 122, 125
никель 120, 129, 307
ниобий 122, 125
олово 118, 120, 139
палладий 21
платина 16, 17, 21, 22, 52, 79, 117, 119, 121, 151, 166—209
рений 122, 128
родий 17, 119, 187, 192
свинец 18, 19, 39, 79, 117, 139
серебро 16, 79
сурьма 122
таллий 18, 79
тантал 122, 129
титан 122, 124, 128
хром 122, 128
цинк 120, 136
цирконий 129
- Минимум натяжения 291
- Модель
адсорбции 199, 378
внутреннего перехода 29
поверхностного слоя 13, 155, 316
равновесная 96
шероховатой поверхности 42
- Модуляция тока 252
частотно-амплитудная 278, 344
- Наклон кривой эстанс—потенциал 80—87
- Направленная регистрация натяжения 308
- Напряжение механическое 71
- Напряженность электрического поля 13, 91, 365
- Натяжение
весовое 44
поверхностное 5, 24, 38, 39
тепловое 233
эталонное 28, 251
- Ноль второй гармоники потенциала 79, 87
- Ноль эстанса 79, 103, 116—119
кислородный 120, 183
- Обратимость кривой эстанс—потенциал 17, 19, 180
границы 176, 196, 197
локальная 23, 118, 184, 339
- Объем
эквивалентный 352
электролита 48, 301
- Отталкивание атомов 193
- Переменные, выбор 70, 76
- Перемешивание электролита 37, 302
- Перенапряжение 54
- Переход в полупроводнике 316, 382
- Пленка окисная 72, 122—130
- Повторитель эмиттерный 342
- Подвижность иона 350
- Покрытие
защитное 28, 50
ферромагнитное 307
эталонное 251
- Поляризация 131
- Поляризуемость электрода 55
- Потенциал
нулевого заряда 78, 79
равновесный неполяризуемого электрода 61, 376
термодинамический 68, 70
- Потенциодинамическое устройство 346
- Производная эстанса 84, 263, 334
смешанная 266, 335
- Пьезоэлемент 292
- Работа выхода электрона в вакуум 259, 325
- Равнодействующая натяжения
вдоль неравнодоступного электрода 280
шероховатой поверхности 228
- Рамка несмачиваемая 297
- Растворение электрода 376
- Расширение теплового электролита 365
- Резонанс системы электрод—пьезоэлемент 26, 291
- Сила инерции электролита 354
- Системы лабораторная и растворителя 350
- Скачок эстанса 134, 138
- Скорость ультразвука 355
- Смачивание 7, 43
- Сольватная оболочка 13, 88, 352
- Сопротивление
акустическое 355
гидродинамическое 362
перехода 54, 55
- Стехиометрия заполнения 192
- Твердость электрода 6
- Тепло
джоулево 48, 56
заряжения поверхности 259
необратимого процесса 51
Пельтье 48, 56, 259, 291
процесса адсорбции 47, 194
- Ток
короткого замыкания 48
обмена 54, 57, 142
- Трение
внутреннее 250, 288
поверхностей 6
- Углерод 129
- Угол смачивания 6, 45
- Ультразвука генерирование 354, 356

Усилитель

избирательный 348
интегрирующий 344

Фаза эстанса 50, 57, 151, 174

Фильтр

активный 347
внутренних напряжений 232

Флуктуации эстанса 139

Характеристика пентодная 259

Химический потенциал 93
влияние деформации 377

Цепь разомкнутая 33, 91

Цепь электрода, материалы 291

Частота

влияние на эстанс 99, 147, 173, 179
генерирования 341
диапазон 26, 149, 179
интервал равнодоступности электрода 296
комбинационная 265
пропускания усилителя 347
собственная 285, 288

Число переноса 351

Шероховатость 40

суперпозиция 227

Шкала потенциала 381, 385

Шум

акустический 302
электрический 15, 33
электрода 139

Эквипотенциальность электрода 280, 293, 372

Экранирование 290, 291, 310

Электрическая постоянная 131

Электрод

биполярный составной 287, 313, 325
двусторонний 25, 314, 367
изоляция граней 26
камертоновый 288
надменисковый 286
с грузом 314, 365
симметричный 287
частично погруженный 43

Электрокапиллярность 37, 40

Электролит

калибровочный 48
компенсированный 357

Электропроводность раствора 89, 252, 335, 367

Электрострикция 365

Электротермоупругий эффект 61, 243

Электрофорез 372

Энергия адсорбции 200

влияние деформации 201

Эстанс 15

Ячейки электролитические 298

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Г л а в а 1. Влияние потенциала на поверхностное натяжение твердых тел . .	13
§ 1.1. Изменение поверхностного натяжения твердых электродов	14
§ 1.2. Постановка эксперимента	25
§ 1.3. Эталонное натяжение	28
§ 1.4. Роль адсорбции	29
§ 1.5. Пример интерпретации осциллограмм	31
Г л а в а 2. Упругое заряджение межфазного слоя	33
§ 2.1. Взаимно обратные эффекты	33
§ 2.2. Электрокапиллярность и твердые металлы	37
§ 2.3. Поверхностное натяжение и работа образования поверхности твердого электрода	38
§ 2.4. Натяжения и площади	40
§ 2.5. Весовое натяжение при смачивании твердых электродов	42
Г л а в а 3. Нестационарные тепловые эффекты на границе фаз	47
§ 3.1. Периодическое выделение тепла на электроде	47
§ 3.2. Случай необратимого процесса	51
§ 3.3. Поляризуемость электрода и сопротивление его поверхности	55
§ 3.4. Фазы и частоты поверхностных тепловых эффектов	57
§ 3.5. Электротермоупругий эффект	61
Г л а в а 4. Равновесный эстанс	62
§ 4.1. Заряджение анизотропно деформируемой поверхности	62
§ 4.2. Связь между поверхностным натяжением и зарядом твердого электрода . .	64
§ 4.3. Поверхностное натяжение твердого тела и внутренние напряжения . . .	67
§ 4.4. Влияние состава среды	72
§ 4.5. Эстанс и поверхностные избытки	76
§ 4.6. Сдвиг точки нулевого заряда при упругой деформации	78
§ 4.7. Нуль второй гармоники потенциала	79
§ 4.8. Наклон кривой эстанс—потенциал	80
§ 4.9. Эстанс диффузного двойного слоя	81
§ 4.10. Пути влияния упругой деформации на плотность заряда	85
§ 4.11. Признак локализованной адсорбции	87
§ 4.12. Электрод в слабопроводящей среде	89
§ 4.13. О влиянии заряда на поверхностное натяжение твердого тела в вакууме	90
Г л а в а 5. Неравновесный эстанс	92
§ 5.1. Постоянство площади поверхности раздела	92
§ 5.2. Случай независимости поверхностного натяжения от потенциалов медленно адсорбирующихся частиц.	93

§ 14.3. Генерирование ультразвука на электроде	356
§ 14.4. Диффузионные волны у электрода	358
§ 14.5. Типы колебаний электролита вблизи электрода	360
§ 14.6. Присоединенная масса электрода	362
§ 14.7. Давление на электрод в условиях измерения эстанса	365
§ 14.8. Электропроводность тонкого приэлектродного слоя электролита	367
§ 14.9. Электрофорез вдоль эквипотенциального электрода	372
§ 14.10. Натяжение деформированного электрода при электрорастворении	376
Приложение 1. Модели изотерм адсорбции	378
Приложение 2. Условия эксперимента	380
Приложение 3. Связь между тензорами натяжения и деформации поверхности	385
Приложение 4. К расчету распределения тепла между фазами	386
Список обозначений	387
Л и т е р а т у р а	388
Предметный указатель	393

Александр Яковлевич Гохштейн

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ И АДСОРБЦИЯ**

*Утверждено к печати
Институтом электрохимии
Академии наук СССР*

Редактор Р. А. Баранова
Художник Л. А. Грибов
Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор Л. Н. Золотухина

Сдано в набор 6/І 1976 г.
Подписано к печати 27/V 1976 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1.
Усл. печ. л. 33,35. Уч.-изд. л. 33,4.
Тираж 4000. Т-12005. Тип. зак. 382.
Цена 2 р. 70 к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62. Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»
121099. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10